

VESIHALLITUS—NATIONAL BOARD OF WATERS, FINLAND

**Tiedotus
Report**

252

**LABORATORION SISÄINEN
LAADUNTARKKAILU**

HELSINKI 1984

Tekijä on vastuussa julkaisun sisällöstä, eikä siihen voida vedota vesihallituksen virallisena kannanottona.

VESIHALLITUKSEN TIEDOTUKSIA koskevat tilaukset: Valtion painatuskeskus PL 516, 00101 Helsinki,
puh. (90) 539 011/julkaisutilaukset

ISBN 951-46-8451-6
ISSN 0355-0745

S I S Ä L L Y S

	Sivu
0. ESIPUHE	5
1. JOHDANTO	6
1.1 PROJEKTIN TAVOITE, RAHOITUS JA HALLINTO	6
1.2 KÄSIKIRJAN SISÄLLÖN RAJOITTAMINEN	8
1.3 KÄSIKIRJAN SISÄLTÖ	8
1.4 MÄÄRITELMIÄ	12
2. ANALYSOINTITYÖN LAATUVAATIMUKSET	12
2.1 LAADUNVARMISTUKSESSA KÄYTETTÄVIÄ KÄSITTEITÄ	13
2.2 WRC:n ANALYSOINNIN YLEISET LAATUVAATIMUKSET	17
2.3 POHJOISMAISSA ESITETYT LAATUVAATIMUKSET	18
3. KEMIALLISEN ANALYYSIN VIRHEET	18
4. LAATUSEURANNAN JÄRJESTÄMINEN	23
4.1 VALVONTAKORTIN PERIAATE	23
4.2 VALVONTAKORTIN LAATIMINEN	32
4.2.1 Valvontakorttityypin valitseminen	33
4.2.2 Kontrolliliuoksen standardiaineen ja konsentraa- tion valitseminen	34
4.3 EHDOTUS VESILABORATORIOIDEN VALVONTAKORTTIEN LAATIMISEKSI	35
5. TARKKAILUTULOSTEN KÄSITTELY	36
6. ANALYYSIMENETELMÄN VALINNAN IHANNEMALLI	42
7. KIRJALLISUUTTA	44

L I I T E L U E T T E L O

Sivu

LIITE 1

Katsaus virallisiin päätöksiin, ohjeisiin, päästölupiin ym. Tanskassa, Suomessa, Norjassa ja Ruotsissa.

48

LIITE 2

Eri näytetyypeille esitettyjä raja-arvoja Pohjoismaissa.

51

LIITE 3

Katsaus eri analyysimuuttujien määrittelyksissä yleisesti käytettyihin menetelmiin.

59

LIITE 4

Katsaus kemikaaleihin, jotka ovat tarkoituksenmukaisia valmistettaessa synteettisiä kontrolliliuoksia ja käytettäessä tunnettuja lisäyksiä näytteisiin.

66

LIITE 5

Valvontakortteja, \bar{X} -kortti ja R-kortti.

71

LIITE 6

Ehdotus eri analyysimuuttujien sisäisen laadunvalvonnan toteuttamiseksi.

76

LIITE 7

Esimerkkejä sisäisestä laadunvalvonnasta ja näiden esimerkkien analysointia.

80

LIITE 8

Käytetyt symbolit, lyhennykset ja nimitykset.

92

LIITE 9

Tilastotaulukoita.

95

0. E S I P U H E

Käsikirjan on tehnyt pohjoismainen työryhmä, jonka jäsenet edustavat kemiallisen vesianalytiikan referenssilaboratorioita Norjassa, Ruotsissa, Suomessa ja Tanskassa. Pohjoismaiden ministerineuvosto on rahoittanut käsikirjan valmistelun. Käsikirjan kääntämisestä ja painattamisesta ovat työryhmän jäsenet huolehtineet omien laitostensa avulla. Suomenkielisen asun on tarkistanut osastosihteeri Leena Laaksonen.

Tarkoituksena on antaa tietoja sisäisestä laaduntarkkailusta ja siitä, mitä sillä on saavutettavissa. Olemassa olevan kokemuksen perusteella ei ole ollut mahdollista valmistaa lopullista laaduntarkkailun ohjelmaa kaikille tavanomaisille talousveden, luonnonvesien ja jätevesien valvonnassa käytettäville analyysimuuttujille. Työryhmän käsityksen mukaan on kuitenkin tärkeää saada aikaan käsikirja juuri nyt, jolloin se saattaa vaikuttaa yksittäisten laboratorioden sisäisen laaduntarkkailun aloittamiseen tai aikaisemman järjestelmän laajentamiseen. Käsikirjassa esitettyjä ehdotuksia sisäiseksi laaduntarkkailuksi täytyy jatkossa laajentaa ja soveltaa käyttötarpeen mukaan.

On odotettavissa, että viranomaiset lähivuosina asettavat erityisiä laatuvaatimuksia analysoimiselle. Tämä näyttää hallinnolliselta näkökannalta katsoen välttämättömältä. Nämä vaatimukset on pitkällä aikavälillä myös kyettävä sisällyttämään sisäiseen laaduntarkkailuun.

Seuraavat henkilöt ovat olleet kansallisia yhdyshenkilöitä työryhmässä, joka on vastannut projektin toteuttamisesta:

Kirsti Haapala

Vesihallitus, Suomi

Östen Lindgren

Luonnonhoitovirasto, Ruotsi

Håvard Hovind

Norjan vesitutkimusinstituutti

Vibeke B. Jensen

Vedenlaatuinstituutti, Tanska

Islannissa on alla mainitulle henkilölle annettu jatkuvasti tietoja projektin edistymisestä:

Gudlaugur Hannesson

Hollustuvernd Ríkisins

Islannilla ei kuitenkaan ole ollut mahdollisuuksia aktiivisesti osallistua projektiin.

Elokuun 21. p:nä 1984

Pohjoismainen työryhmä

1. J O H D A N T O

1.1 PROJEKTIN TAVOITE, RAHOITUS JA HALLINTO

Julkiseen ympäristövalvontaan sisältyy erilaisia likaantumisen analysointitapoja. Keskushallinnon ympäristöviranomaisten tehtävänä on analysointityön yhdenmukaisen ja hyvän laadun varmistaminen. Vesilaboratorioiden valvonnassa tehtävät ovat eri Pohjoismaissa samat, mutta tehtävien hoito on järjestetty eri tavoilla. Ruotsissa toimii referenssilaboratoriona Valtion Luonnonhoitoviraston Tuote- ja Päästölaboratorio (Statens Naturvårdsverks Produkt- och Utsläppslaboratorium, PULAB), Suomessa vastaavasti vesihallituksen tutkimuslaboratorio ja Islannissa Hollustuvernd Ríkisins. Tanskassa on Vedenlaatuinstituutti (Vandkvalitetsinstituttet) ympäristöministeriön referenssilaboratorio ja Norjassa on Norjan vesitutkimusinstituutti (Norsk institut for vannforskning) ympäristöviranomaisten referenssilaboratorio.

Useimmissa Pohjoismaissa on kemiallisten vesianalyysien laadunvarmistustyö aloitettu vertailunäytetutkimuksilla (interkalibrointitutkimuksilla), toisin sanoen vertailemalla eri laboratorioiden samasta näytteestä saamia tuloksia. Tällä tavalla on toisaalta saatu korjatuksi hyvin karkeat virheet, toisaalta on saatu dokumentoiduksi, että osa analyttisestä työstä ei ole laadultaan hyväksyttävää.

Yleinen keino saada korjatuksi virheet mahdollisimman aikaisessa vaiheessa on laaduntarkkailun käyttö yksittäisissä laboratorioissa. Tällä tarkoitetaan, että laboratoriot sisällyttävät kaikkiin analyysisarjoihin tietyn määrän kontrollinäytteitä. Kontrollinäytteiden tuloksia arvioidaan jatkuvasti tulosten hajonnalle asetettujen tilastollisten rajojen perusteella. Käytettäessä systemaattista tarkkailuohjelmaa voidaan toisaalta havaita virheet mahdollisimman aikaisin ja toisaalta saada enemmän tietoa analysoinnin luotettavuudesta.

Analyysitarkkailun toteuttamisen lähtökohtana on, että analyysija mittaustulokset, joiden tarkkuutta ei tunneta, ovat periaatteessa arvottomia.

Analyysilaboratorion hallinto käsittää saapuneiden näytteiden kirjaamisen, analysoinnin, tulosten ilmoittamisen, laskutuksen ja analysoitujen näytteiden tulosten arkistoinnin. Tämä työ suoritetaan nykyään pääasiassa erilaisten ohjelmien, lomakkeiden, kopiaiden, manuaalisten yhteenvetojen, arkistomappien jne. avulla. Työssä voidaan kuitenkin käyttää hyväksi automaattista tietojen käsittelyä. Tällöin päästään siihen, että arkistoidut tulokset ovat siinä muodossa, että ne voidaan välittömästi käsitellä edelleen. Laaduntarkkailua voidaan verrattain helposti sisällyttää analyysitulostukseen. Samoin tarkkailutuloksia voidaan säilyttää ja käsitellä yksinkertaisten ohjelmien avulla.

Tämä on tausta sille, että Pohjoismaiden ministerineuvosto vuonna 1982 ja 1983 myönsi varoja projektille, jolla oli seuraava tavoite:

Esitellä yksityiskohtaisesti laaduntarkkailun järjestelmiä ja selvittää automaattisen tietojen käsittelyn käyttömahdollisuuksia laboratoriahallinnossa ja sisäisessä laaduntarkkailussa.

Tämä käsikirja kuvaa projektin ensimmäistä osaa, sisäisiä laaduntarkkailusysteemejä. Projektin toisen osan, joka ensisijaisesti

käsittää standardiohjelmiston (atk-systeemi) kehittämisen vesilaboratorioiden analyysitulosten laaduntarkkailuun, odotetaan valmistuvan vuoden 1984 lopulla.

Käsikirjaa tehtäessä ajatuksena on ollut antaa vesilaboratorioille väline, jota voidaan käyttää päivittäisessä työssä. Käyttämällä sisäistä laaduntarkkailua laboratoriot voivat nopeasti havaita yleisimmin esiintyvät virheet ja poistaa ne.

1.2 KÄSIKIRJAN SISÄLLÖN RAJOITTAMINEN

Työn alussa sovittiin, että käsikirjassa käsitellään sellaisia määrittäyksiä, joita tehdään monissa vesilaboratorioissa. Näitä analyysijä varten on olemassa standardiohjeita ja tulosten käyttötarkoitus on yleensä hyvin tiedossa.

Käsikirjassa rajoitutaan käsittelemään seuraavien alueiden analyysijä:

- talousveden laadunvalvonta
- merialueiden ja muiden luonnonvesien seuranta
- jätevesien laadunvalvonta

1.3 KÄSIKIRJAN SISÄLTÖ

Käsikirja on jaettu kahteen osaan; tekstiosaan, jossa laadunvarmistuksen käsitteet ja järjestelmät esitellään, sekä liiteosaan, jossa on todellisia esimerkkejä ja ehdotuksia sisäisen laaduntarkkailun toteuttamiseksi.

Tekstiosan kohdassa 2 kerrotaan lyhyesti laadunvarmistuksen käsitteistä sekä analyysintilaadun yleisistä vaatimuksista. Lopuksi kerrotaan analyysilaadun erityisistä vaatimuksista Pohjoismaissa.

Kohdassa 3 esitellään tavallisimmin esiintyvät analyysivirheet.

Kohdassa 4 esitellään valikoituja sisäisen laaduntarkkailun järjestelmiä. Näiden käytön avulla on mahdollista havaita ja korjata virheet aikaisessa vaiheessa. Kohdassa 4 kerrotaan lisäksi eri määrityksissä käytettävien valvontakorttien laatimisesta.

Kohta 5 sisältää valvontakorttien tulosten jatkokäsittelyn sekä kuvauksen siitä, mitä tietoja valvontakorttien perusteella on saatavissa.

Kohta 6 sisältää yleisiä havaintoja analyysimenetelmän valinnan ihannemallista.

Eri kohtia täydentää aineisto, joka on liitteenä. Esimerkiksi seuraavat asiat ovat liitteinä:

- luettelo päätöksistä ym. (liite 1)
- yksityiskohtaisia ehdotuksia valvontakorttien laatimiseksi (liite 5)
- sisäisen laaduntarkkailun valvontakorttien käytön yksityiskohtaisia esimerkkejä sekä valvontakorttien tilastollisia analyyysejä (liite 7)

Käsikirjan kokoamisella edellä esitetyllä tavalla on pyritty siihen,

- että kirja voi toimia laboratorioiden yksinkertaisena ja hyödyllisenä työvälineenä. Sisäinen laaduntarkkailu voidaan näin nopeasti ottaa käyttöön useimmille tavanomaisille määrityksille, joita kemiallisissa vedenlaatututkimuksissa käytetään,
- että sisäinen laaduntarkkailu liittyy mahdollisimman saumattomasti analyysitulosten jatkokäyttöön.

Huomautettakoon, että käsikirja ei sisällä perusteellista tilastollista kuvausta valvontakorttien käytöstä sisäisessä laaduntarkkailussa. Tällainen tieto on saatavissa useista alan oppikirjoista.

Edelleen huomautettakoon, että on olemassa muitakin valvontakorttijärjestelmiä kuin ne, jotka esitellään tässä käsikirjassa. Käsikirjassa käsitellään vain niitä valvontakortteja, jotka kokemuksen perusteella on havaittu yksinkertaisiksi, hyödyllisiksi ja riittäviksi kemiallisessa vesianalyysissä.

Yksittäisissä kappaleissa sekä liitteissä on eri analyysimuuttujat kerätty seuraaviksi ryhmiksi:

Ryhmä 1, fysikaalis-kemialliset muuttujat:

Alkaliteetti/asiditeetti
 Haihdutus- ja hehkutusjäännös
 Kiintoaine ja sen hehkutusjäännös
 pH
 Sameus
 Sähkönjohtavuus
 Väriluku

Ryhmä 2, kaasut:

CH_4 (metaani)
 Cl_2 (kloori)
 O_2 (happi)
 H_2S (vetysulfidi)

Ryhmä 3, makroionit:

Ca^{++} (kalsium)
 Mg^{++} (magnesium)
 $\text{Ca}^{++} + \text{Mg}^{++}$ (kalsiumin ja magnesiumin summa)
 Na^+ (natrium)
 K^+ (kalium)
 Cl^- (kloridi)
 F^- (fluoridi)
 SO_4^{--} (sulfaatti)

Ryhmä 4, ravinteet:

N_{NH_3}	(ammoniumtyppi)
N_{NO_3}	(nitraattityppi)
N_{NO_2}	(nitriittityppi)
$N_{NO_2} + N_{NO_3}$	(nitriitti- ja nitraattitypen summa)
N_{tot}	(kokonaistyyppi)
P_{PO_4}	(fosfaattifosfori)
P_{tot}	(kokonaisfosfori)

Ryhmä 5, metallit:

Al	(alumiini)
Ag	(hopea)
As	(arseeni)
B	(boori)
Ba	(barium)
Cd	(kadmium)
Cr	(kromi)
Co	(koboltti)
Cu	(kupari)
Fe	(rauta)
Hg	(elohopea)
Mn	(mangaani)
Ni	(nikkeli)
Pb	(lyijy)
Sb	(antimoni)
Se	(seleeni)
Zn	(sinkki)

Ryhmä 6, orgaaniset aineet:

COD_{Cr}	(kemiallinen hapen kulutus, kaliumdikromaatti hapettimena)
COD_{Mn}	(kemiallinen hapen kulutus, kaliumperman-ganaatti hapettimena)
BOD	(biologinen hapen kulutus)

1.4 MÄÄRITELMIÄ

Käsikirjassa käytetään seuraavia käsitteitä:

Laadunvarmistus (Quality Assurance)

Kokonaisvaltainen järjestelmä, jonka tarkoituksena on varmistaa, että laboratoriot tuottavat luotettavia ja vertailukelpoisia analyysitietoja.

Laaduntarkkailu (Quality Control)

Jatkuva sisäinen oman työn tarkkailuohjelma, joka perustuu laboratorion tarkkailuanalyysieihin ja analysointityön seuraamiseen. Laaduntarkkailu on osa täydellisestä varmistusjärjestelmästä.

Laadun arvioiminen (Quality Assessment)

Ohjelma, jonka avulla tutkitaan, onko analyysitietojen laatutaso riittävä tiettyyn tarkoitukseen. Ohjelma voi esimerkiksi sisältää vertailunäytetutkimuksia ja rinnakkaismäärittäyksiä.

Muita laadunvarmistuksen yhteydessä käytettyjä määritelmiä ja käsitteitä on esitetty osassa 2.1.

Liitteessä 8 on täydellinen luettelo symboleista, lyhenteistä, nimityksistä ym., joita käytetään tässä käsikirjassa.

2. ANALYSOINTITYÖN LAATUVAATIMUKSET

Valittaessa analyysimenetelmää ja tapaa, jolla työn laatua seurataan, on tärkeää tietää, millainen käyttö tuotetuilla analyysitiedoilla on.

Seuraavassa kappaleessa puhutaan ensin sisäisen laaduntarkkailun käsitteistä ja sen jälkeen yleisistä analysoinnin laatuvaatimuksista sellaisina kuin Water Research Centre (WRC), Englanti, ne on esittänyt. Nämä vaatimukset ovat laajasti käytössä myös Pohjoismaissa. Lopuksi kerrotaan analysoinnin laatuvaatimuksista, joita on erityisesti esitetty eri Pohjoismaissa.

2.1 LAADUNVARMISTUKSESSA KÄYTETTÄVÄT KÄSITTEET

Jotta laadunvarmistuksessa käytettäviä käsitteitä yhdenmukaistettaisiin ja tarkennettaisiin, esitetään joukko määritelmiä, joita käytetään tässä käsikirjassa. Määritelmät pohjautuvat pääasiallisesti WRC:n käyttämään käsitejoukkoon. Tästä syystä käsitteet eivät välttämättä kaikissa tapauksissa ole yhdenmukaisia esimerkiksi Environmental Protection Agency:n (EPA), USA, käyttämien käsitteiden kanssa.

Kokonaisvirhe (Accuracy)

Analyysituloksen kokonaisvirhe on systemaattisen ja satunnaisvirheen yhdistelmä (ks. kohta 3).

Systemaattinen virhe (Bias)

Systemaattinen virhe määritellään oikean arvon ja analyysitulosten keskiarvon välisenä poikkeamana. Keskiarvo mitataan pysyvästä, tasalaatuisesta näytteestä otettujen identtisten osanäytteiden avulla. Mitä suurempi on poikkeama oikeasta arvosta sitä suurempi on systemaattinen virhe.

Satunnaisvirhe, toistettavuus (Precision)

Satunnaisvirhe (toistettavuus) määritellään pysyvästä, tasalaatuisesta näytteestä tehtyjen analyysien tulosten yhtäpitävyytenä. Satunnaisvirhe pienenee, toisin sanoen toistettavuus paranee, kun tulosten hajonta pienenee.

Yleisesti satunnaisvirhettä mitataan kvantitatiivisesti keskihajonnan avulla.

Herkkyys (Sensitivity)

Herkkyys määritellään mittausvasteena, jonka konsentraation muutos aiheuttaa mittasignaalissa.

Toteamisraja (Criterion of detection)

Toteamisraja määritellään rajapitoisuutena sille, voidaanko analyysimenetelmällä todeta, onko näytteessä tutkittavaa komponenttia vai ei.

Jos tulos on suurempi kuin toteamisraja, on riski, että oikea pitoisuus tutkitussa näytteessä onkin nolla, pienempi kuin tietty arvo (tavallisesti 5 % riski).

Kun oletetaan, että analyysisarjan kahden nollanäytteen tulokset noudattavat normaalijakaumaa (ks. kohta 3), myös nollanäytteiden tulosten välinen erotus noudattaa normaalijakaumaa. Erotuksen keskiarvo on 0 ja keskihajonta $\sqrt{2} \cdot \delta$. δ on analyysisarjan yksittäisen nollanäytteen hajonta.

Normaalijakauman avulla voidaan arvioida toteamisraja. Jos rajaksi asetetaan $1,65 \cdot \sqrt{2} \cdot \delta = 2,33 \cdot \delta$, tulos ylittää vain 5 prosentissa tapauksia tämän rajan, mikäli näyte ei sisällä tutkittavaa ainetta. Toisin sanoen analysoitaessa näytettä ja nollanäytettä on olemassa suurempi kuin 95% todennäköisyys sille, että näyte todella sisältää tutkittavaa ainetta, mikäli tulos on suurempi kuin $2,33 \cdot \delta$ (95% luotettavuus).

Koska δ on tavallisesti tuntematon, arvioidaan toteamisraja likimääräisen keskihajonnan, s_N , avulla. Tämä voidaan määrittää rajoitetusta määrästä nollanäytteen tuloksia käyttämällä Studentin t-testiä. t-testi kompensoi keskihajonnan, s_N , määrittämisessä olevaa epävarmuutta.

Tuloksen keskihajonta s_R arvioidaan seuraavasta lausekkeesta:

$$s_R = s_N \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Toteamisraja, DC, analyysimenetelmälle, jossa analyysituloksesta vähennetään nollanäytteen tulos, arvioidaan lausekkeesta

$$DC = t_{0,95} (f) \cdot s_N \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

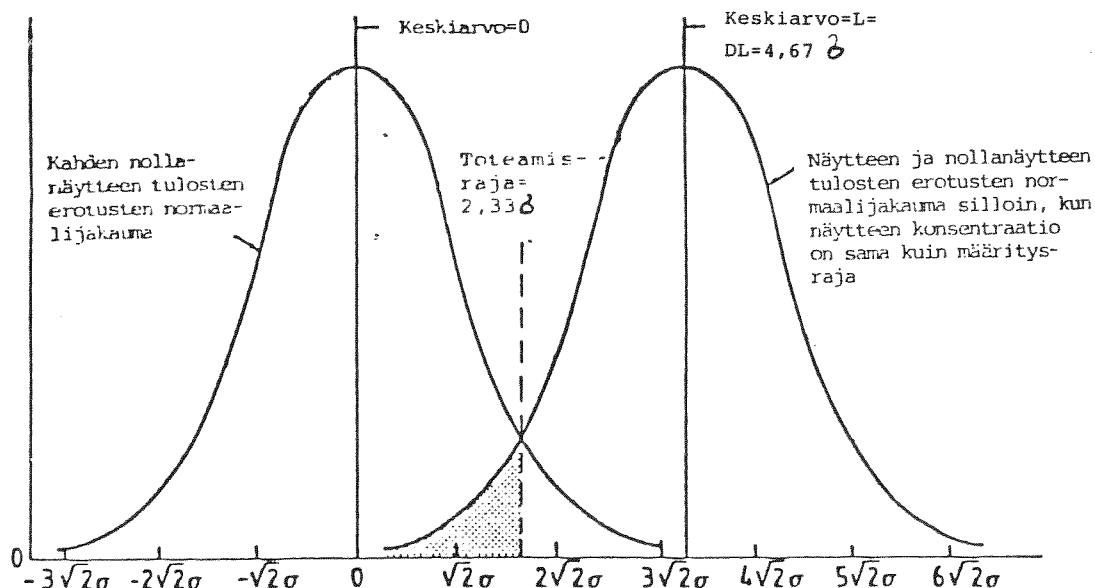
Tässä n on keskihajonnan, s_N , laskemisessa käytettyjen analyysisarjojen rinnakkaisten nollanäytteiden lukumäärä. $t_{0,95}$, joka riippuu vapausasteiden määrästä (f = kaikkien tulosten määrä -1), on löydettävissä t -jakauman taulukosta (esimerkki s. 97).

Määrittäysraja (Limit of detection)

Määrittäysraja määritellään pienimpänä konsentraationa (tai pitoisuutena), joka voidaan määrittäällä analyysimenetelmällä analysoitaessa ilmoittaa tietyllä varmuudella. Tavallisesti toteamisen todennäköisyys on vähintään 95%.

Kuten edellä oletetaan nollanäytteen ja näytteen tulosten noudattavan normaalijakaumaa. Jos näyte sisältää konsentraation L , jakautuu mitatun näytteen ja nollanäytteen tulosten erotus L :n ympärille. Hajonta on $\sqrt{2} \cdot \sigma$ (oletetaan, että pienille konsentraatioille hajonta on riippumaton konsentraatiosta). Kun L kasvaa, on yhä todennäköisempää, että erotus ylittää toteamisrajan.

Normaalijakauman seurauksena on määrittäysraja $1,65 \cdot \sqrt{2} \cdot 2 \cdot \sigma = 4,67 \cdot \sigma$ 95 prosentin luotettavuustasolla.



Kuva 1. Toteamisrajan ja määrittäysrajan välinen yhteys.

Koska σ on tavallisesti tuntematon, arvioidaan määrittäysraja likimääräisen keskihajonnan, s_N , avulla. Tämä mitataan käyttämällä rajoitettua määrää nollanäytteiden tuloksia, kuten toteamisrajaa mitattaessa.

Määrittäysraja, DL, on tällöin seuraava:

$$DL = t_{0,95}(f) \cdot 2 \cdot s_N \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n}}$$

Esitettyjä toteamis- ja määrittäysrajan määritelmiä käyttävät yleisesti WRC, EPA ja IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) menetelmille, joissa analyysituloksesta vähennetään nollanäytteen tulos:

Tulos = näytteen tulos - nollanäytteen tulos.

Useimmissa kemiallisessa vesianalytiikassa käytettävissä analyysimenetelmissä analyytin vaste (esimerkiksi absorbanssimittaus, titraustulos, huipun korkeuden mittaus) ei aiheudu pelkästään näytteen sisältämästä mitattavasta aineesta.

Esimerkiksi reagenssit voivat antaa lukemaa ja/tai reagenssit voivat sisältää mitattavaa ainetta. Nämä tekijät, jotka voivat vaihdella sarjasta toiseen, aiheuttavat sen, että tavallisesti on välttämätöntä, että analysointisarjan yhteydessä tehdään nollanäytteen määrityksiä, ja korjauksena vähennetään nollanäytteen tulos.

Esitetyt toteamis- ja määritysrajan arviointimenetelmät ovat useimmissa tapauksissa käyttökelpoisia kemiallisessa vesianalytiikassa.

2.2 WRC:N ANALYSOINNIN YLEISET LAATUVAATIMUKSET

WRC ehdottaa seuraavia yleisiä sääntöjä analysoinnin laatuvaatimuksille:

Määritysrajalle asetettu vaatimus on 0,1 kertaa pienin "raja-arvo", jota joudutaan tarkkailemaan.

Satunnaisvirheelle asetettu vaatimus on, että keskihajonta on enintään 0,05 kertaa mitattu tulos tai 0,25 kertaa määritysrajavaatimus riippuen siitä kumpi edellä esitetyistä on suurempi.

Lisäksi WRC asettaa vaatimukset systemaattiselle virheelle. Se saa olla enintään 0,1 kertaa mitattu tulos tai 0,5 kertaa määritysrajavaatimus riippuen siitä kumpi on suurempi.

Jos edellä esitetyt vaatimukset täytetään, yksittäisten analyysitulosten ei pitäisi poiketa oikeasta arvosta enemmän kuin määritysrajaa vastaava vaatimus tai 20 % mitatusta tuloksesta riippuen siitä kumpi näistä on suurempi.

Usein voi olla tarkoituksenmukaista käyttää edellä esitettyjä vaatimuksia, koska vain suhteellisen harvoin analysoinnin laatutasolle on esitetty eriteltyjä vaatimuksia.

2.3 POHJOISMAISSA ESITETYT LAATUVAATIMUKSET

Useimmissa Pohjoismaissa eri muuttujien tai näytetyyppien analysoinnin laadulle ei ole asetettu yksilöityjä vaatimuksia.

Tanskassa on käynnissä selvitystyö, joka pohjautuu julkisiin ilmoituksiin ja ohjeisiin. Selvitystyön tarkoituksena on arvioida analysoinnin laadun aiheuttamaa vaikutusta tehtäessä päätöstä tutkittavan veden laadun hylkäämisestä tai hyväksymisestä seuraavilla alueilla:

- talousveden laaduntarkkailu
- luonnonvesien seuranta
- jätevesien valvonta

Kaikissa Pohjoismaissa on tätä käsikirjaa varten selvitetty olemassa olevat määräykset. Katsaus tähän aineistoon on liitteenä 1.

Liitteessä 2 on katsaus Pohjoismaiden raja-arvoihin ja niitä vastaaviin määrittämissärajoihin laskettuna WRC:n sääntöjen mukaan.

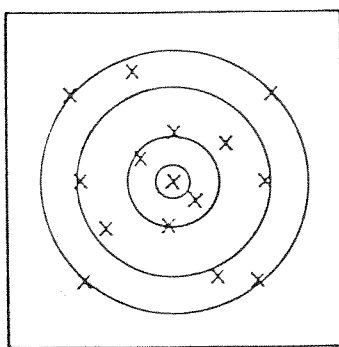
3. K E M I A L L I S E N A N A L Y Y S I N V I R H E E T

Jokaisessa kemiallisessa analyysissä vaikuttaa suurempi tai pienempi virhe. Tästä syystä analyysitulokset poikkeavat aina enemmän tai vähemmän oikeasta arvosta. Vertailunäytetutkimukset ovat osoittaneet, että virheet saattavat usein olla suuria ja että ne vaihtelevat eri laboratorioissa. Tämä tilanne vaikeuttaa esimerkiksi eri laboratorioiden analyysitulosten suoraa vertailua. Siitä syystä on tärkeää, että virheiden laatu ja suuruus selvitetään. Tällöin on mahdollista arvioida, millainen vaikutus virheillä voi olla johtopäätöksiin, joita analyysitulosten perusteella tehdään. Analyysitietojen valvonta on siis olennainen osa rutiininäytteiden analysoinnista.

On huomattava, että ne virheet, joita syntyy näytteenotossa, näytteen kestävöinnissä ja säilytyksessä, eivät yleensä tule kirjatuiksi sisäisessä laaduntarkkailussa. Itse analysoinnissa syntyvien virheiden valvonnan lisäksi täytyy analyysituloksia arvioitaessa kiinnittää huomiota myös muihin virhelähteisiin.

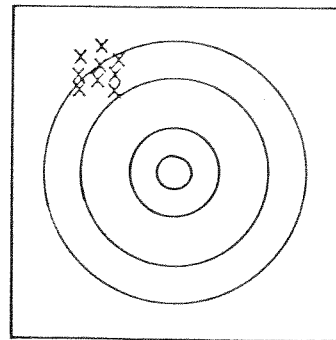
Virheiden laatu

Kemiallisissa analyyseissä esiintyvät virheet voidaan jakaa kahteen päätyyppiin: satunnaisiin virheisiin, jotka vaikuttavat tulosten toistettavuuteen ja systemaattisiin virheisiin, jotka vaikuttavat analyysitulosten tarkkuuteen. Aluksi puhutaan satunnaisvirheistä, sillä systemaattiset virheet voidaan määrittää vain, jos satunnaisvirheet ovat riittävän pieniä (ks. kuva 2).



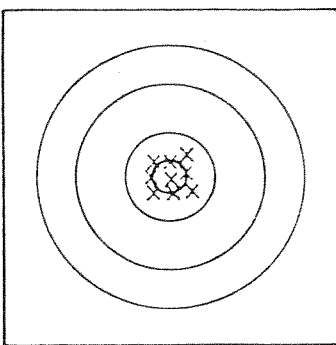
(a)

Suuri satunnaisvirhe, ei systemaattista virhettä.



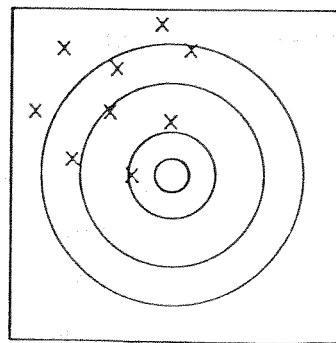
(c)

Pieni satunnaisvirhe, suuri systemaattinen virhe.



(b)

Pieni satunnaisvirhe, ei systemaattista virhettä.



(d)

Suuri satunnaisvirhe, suuri systemaattinen virhe.

Kuva 2. Water Research Centren kuvaus analyysivirheestä.

Satunnaisvirhe

Kun analysoidaan tasalaatuinen näyte useita kertoja, ei saada identtisten tulosten sarjaa, vaan tulokset poikkeavat hiukan toisistaan ja hajoavat enemmän tai vähemmän tietyn arvon ympärille. Tämä hajonta aiheutuu satunnaisvirheistä, sillä virheiden suunta ja suuruus vaihtelevat täysin satunnaisesti eikä niitä voida ennustaa. Jokaiseen analyysitulokseen liittyy siis tietty epävarmuus ja tulosta voidaan pitää vain oikean arvon likimääräisenä ilmaisuna.

Satunnaisvirheet johtuvat monien tekijöiden hallitsemattomista muutoksista, jotka vaikuttavat analyysitulokseen. Näitä ovat esimerkiksi pienet vaihtelut lisättyjen reagenssien määrissä, reaktioajan vaihtelut, laboratoriovälineiden kontaminaatiot, mitta-asteikkojen lukemisessa tapahtuvat vaihtelut ja mittauslaitteiden epävakaisuudet. Jotta satunnaisvirheen suuruudesta saadaan kuva, on käyttöön otettava tilastollisia menetelmiä.

Tavallisesti oletetaan, että analyysitulosten satunnaisia vaihtelua voidaan kuvata Gaussin normaalijakaumalla. Tämä on todennäköinen olettamus, sillä satunnaisvirhe muodostuu oikeastaan suuresta joukosta pieniä riippumattomia virheitä, joita syntyy analyysin eri vaiheissa. Tuloksilla joihin sisältyy tällainen virheiden yhdistelmä, on taipumus jakautua normaalisti riippumatta siitä, millainen jakauma yhdistelmän yksittäisillä osilla on.

Gaussin normaalijakauma on laadittu siten, että perustana on ääretön määrä havaintoja. Keskiarvo (μ) on maksimi, kun taas käyrän leveyden määrää havaintojen keskihajonta (σ). Tämä on esitetty kuvassa 3. Gaussin jakaumasta voidaan arvioida eräitä jakauman ominaisuuksia. Esimerkiksi havaitaan, että 95% kaikista tuloksista on alueella $\mu \pm 1,96 \cdot \sigma$ tai että 99% kaikista tuloksista on alueella $\mu \pm 2,58 \cdot \sigma$. Jos keskihajonta tunnetaan, voidaan tietystä analyysituloksesta, x , sanoa, että sen oikea arvo on alueella $x \pm 1,96 \cdot \sigma$ 95% todennäköisyydellä (luotettavuus), mikäli analyysimenetelmää käytettäessä ei esiinny systemaattista virhettä.

On siis mahdollista määrittää analyysituloksen satunnaisvirhe, jos keskihajonta, σ , tunnetaan. Mutta koska tilastollista arviointia varten on olemassa rajoitettu määrä tuloksia, käytännössä joudutaan käyttämään likimääräistä keskiarvoa ja keskihajontaa. Keskihajonta n :lle riippumattomalle analyysitulokselle on

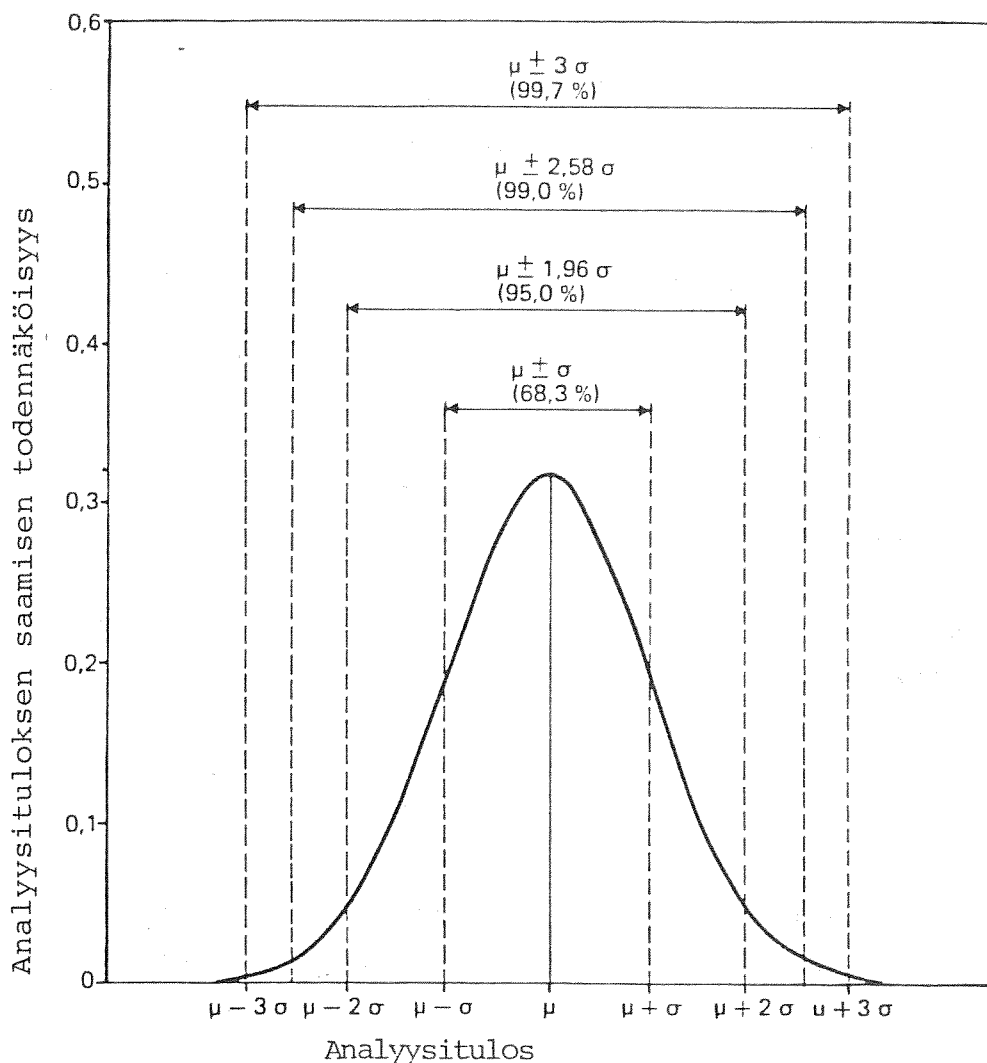
$$s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

jossa

x = yksittäinen analyysitulos

\bar{x} = analyysitulosten (n kpl) aritmeettinen keskiarvo

Likimääräinen keskihajonta, s , antaa objektiivisen kuvan analyysituloksen epävarmuudesta. On tärkeää, että rutiinianalysoinnissa



Kuva 3. Normaalijakauma. Suluissa olevat luvut ilmoittavat sen osan analyysituloksista, joka jää annettujen rajojen sisään. μ on keskiarvo ja σ on keskihajonta.

säännöllisesti tarkistetaan, ettei satunnaisvirheiden suuruus muutu ajan mukana. Tämä voidaan verrattain helposti tehdä käyttämällä sisäistä laaduntarkkailua.

Systemaattinen virhe

Kuten kohdassa 2 on esitetty, määritellään systemaattinen virhe seuraavasti:

Saman näytteen analyysituloksia on n kpl. Näiden aritmeettinen keskiarvo lähestyy tiettyä arvoa μ , kun tulosten luku kasvaa äärettömän suureksi. Jos μ poikkeaa oikeasta arvosta T , sanotaan, että tuloksissa on systemaattinen virhe, jonka suuruus on $\mu - T$.

Tämäntyyppinen virhe johtaa siihen, että tuloksilla on taipumus olla joko suurempia tai pienempiä kuin oikea arvo. Koska, kuten mainittiin, käytännössä ei ole mahdollista tehdä rajattomasti määrittäyksiä yhdestä näytteestä, on keskiarvo, μ , oikeastaan tuntematon, ja sen tilalla käytetään likimääräistä keskiarvoa, \bar{x} . Käytännössä saatavaan keskiarvoon vaikuttavat siis satunnaisvirheet, josta syystä likimääräiseen systemaattiseen virheeseen liittyy tiettyä epävarmuutta. Systemaattiset virheet aiheutuvat itse analyysimenetelmän puutteista, ja ne voidaan jakaa vakio- (absoluuttisiin) ja suhteellisiin (relatiivisiin) virheisiin.

Vakiovirheet ovat riippumattomia mitattavan aineen konsentraatiosta, ja ne ilmaistaan mieluiten konsentraatioyksiköissä. Tärkeimmät syyt tällaisille virheille ovat

- menetelmä ei ole riittävän selektiivinen. Määrityksessä mitataan siten myös muita aineita, ja tulokset ovat liian suuria.
- muiden aineiden aiheuttama häiriö. Aineet eivät itse aiheuta mitattavia signaaleja, mutta häiriöt alentavat tai vahvistavat mitattavan aineen signaaleja.
- nollanäytteen korjauksen virheellisyys.

Suhteellinen virhe riippuu mitattavan aineen konsentraatiosta ja se ilmaistaan parhaiten suhteellisina yksikköinä, esimerkiksi prosentteina. Näitä virheitä syntyy erityisesti kalibroinnissa, esimerkiksi kun oletetaan, että kalibrointikäyrä on suora konsentraatioalueella, jolla näin ei ole. Näytteiden ja standardiliuosten kalibrointikäyrien kaltevuus voi myös olla erilainen.

Analyysilaboratorion on yleensä mahdotonta suorittaa kaikkia niitä kokeita, jotka ovat välttämättömiä systemaattista virhettä aiheuttavien tekijöiden kontrolloimiseksi. Tästä syystä laboratorion kannattaa mittausmenetelmää valitessaan pidättäytyä niissä menetelmissä, joiden käyttökelpoisuudesta on olemassa tarpeeksi tietoa. Jos nämä tiedot puuttuvat, täytyy suorittaa omia kokeita tai harkita muiden mahdollisten menetelmien käyttöä. Lisäksi voidaan tiettyjen systemaattisten virheiden esiintyminen suhteellisen helposti kontrolloida vertailunäytetutkimuksilla tai analysoimalla tunnettuja standardinäytteitä.

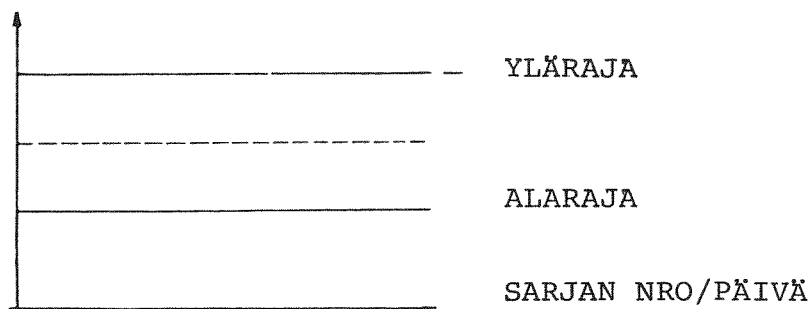
On myös virhetyyppejä, joita ei ilman muuta voida luokitella satunnais- tai systemaattisiksi virheiksi. Eräs esimerkki tästä on jatkuva analysointi, jossa voi esiintyä edellisen näytteen aiheuttamaa kontaminaatiota ("memory effect"). Koska virhe riippuu analyysimuuttujasta ja analyysimenetelmästä, sitä voidaan pitää systemaattisena virheenä. Analysoitaessa suurta näytesarjaa, jossa näytteet ovat satunnaisessa järjestyksessä, tätä virhettä voidaan kuitenkin pitää satunnaisvirheen osana.

4. LAATUSEURANNAN JÄRJESTÄMINEN

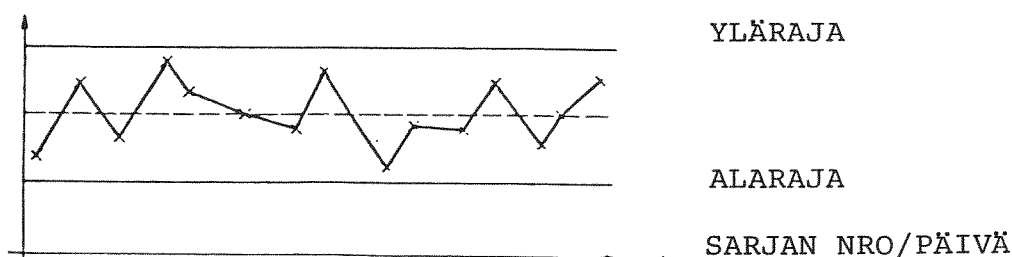
4.1 VALVONTAKORTIN PERIAATE

Valvontakortti on tilastollinen apuväline, jota käytetään toistettujen mittauksen arvioimiseen ja valvomiseen. Kuvassa 4 esitetään yksi esimerkki.

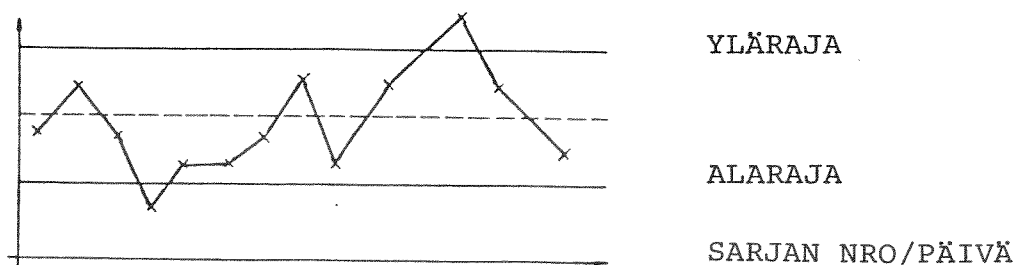
Valvontakortti



Toiminta tilastollisen valvonnan rajoissa



Toiminta tilastollisen valvonnan rajojen ulkopuolella



KUVA 4. Valvontakortti

Jos mitatut arvot, jotka jatkuvasti kirjoitetaan korttiin, ovat merkittyjen kontrollirajojen sisäpuolella, on mitatun aineiston laatu halutun tason mukaisessa tilastollisessa valvonnassa. Halutun tason määräävät korttiin merkittyjen kontrolliviivojen etäisyydet keskiarvosta.

Jos kontrollirajat ylitetään tai/jos kontrollirajojen sisäpuolella tapahtuu ei-satunnaista vaihtelua, sanotaan toiminnan olevan halutun tason mukaisen tilastollisen valvonnan ulkopuolella.

Valvontakorttien teoriaa on aihetta käsittelevässä alan kirjallisuudessa.

Seuraavilla sivuilla on esitetty esimerkkejä kahdentyyppisistä valvontakorteista \bar{X} -korteista ja R-korteista, joita usein käytetään kemiallisessa vesianalyysissä.

On huomattava, että myös muuntyyppisiä valvontakortteja, jotka perustuvat esimerkiksi varianssin tai hajonnan käyttöön kontrollimuutujana, voidaan käyttää kemiallisessa vesianalyysissä. Käytännössä näiden korttien käyttö edellyttää kuitenkin suhteettoman paljon laskentatyötä, josta syystä niitä ei esitellä tässä yhteydessä.

Valvontakortit voidaan laatia joko viranomaisten tai muiden analysoinnin laadulle asettamien vaatimusten pohjalta tai kun käytännön kokemuksen perusteella tiedetään, millaisia arvoja on saavutettavissa.

Valvontakortit laaditaan edellä esitetyissä tapauksissa eri tavoin (ks. myös kohta 4.2). Jos vaatimuservoja käytetään pohjana, kontrollirajat lasketaan menetelmän keskihajonnalle asetetun vaatimuksen perusteella, kuten seuraavassa ja liitteessä 5 on esitetty. Käytännön kokemukseen perustuvien arvojen käyttö edellyttää, että laaduntarkkailua on suoritettu jo tietyn aikaa ja että kokemuseräisiä arvoja on olemassa. Aloitettaessa sisäistä laaduntarkkailua voidaan käyttää esimerkiksi kontrollirajojen ensimmäistä arviointia varten vertailunäytetutkimuksissa saatuja laboratorion sisäisiä havaintoja. Kun laaduntarkkailussa on kertynyt riittävästi aineistoa esimerkiksi 15 tai 20 analyysisarjan jälkeen, voidaan valvontakortit tarkistaa, kuten on esitetty liitteessä 7.

\bar{X} -kortti

X-kortti on valvontakortti, jossa tunnettua oikeaa arvoa (tai oikean arvon likimääräistä arvoa) käytetään kortin keskiviivana.

Saatu analyysitulokseksi (tai analyysitulosten keskiarvo), joka on mitattu tarkoitukseen valitusta näytteestä, merkitään jatkuvasti valvontakorttiin.

\bar{X} -kortissa on keskiviivan lisäksi valvonnan ylä- ja alarajat.

Aloitettaessa sisäistä laaduntarkkailua ja aina kun viranomaisten vaatimukset ovat kontrollirajojen pohjana, asetetaan kontrollin ylä- ja alarajat etäisyydelle keskiviiva $\pm 3 \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$ yksittäisen määrittelyn keskihajonta. n on kontrollituloksiin sisältyvien yksittäisten määrittelyjen lukumäärä. Käytännössä rajoja kutsutaan usein toiminta- tai valvontarajoiksi. Usein merkitään valvontarajojen lisäksi kaksi viivaa etäisyydelle keskiviiva $\pm 2 \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$ yksittäisen määrittelyn keskihajonta. Näitä rajoja sanotaan usein hälytysrajoiksi. Lisätietoja on esitetty liitteessä 5.

\bar{X} -korttia, joka perustuu saantokokeisiin (katso sivu 31) ja jossa löydetty määrä merkitään ja lisätty määrä on keskiviivana, nimitetään usein \bar{D} -kortiksi. Löydetty määrä lasketaan luonnollisen näytteen ja luonnollisen näytteen ja siihen lisätyn standardiaineen analyysien välisenä erotuksena.

R-kortti

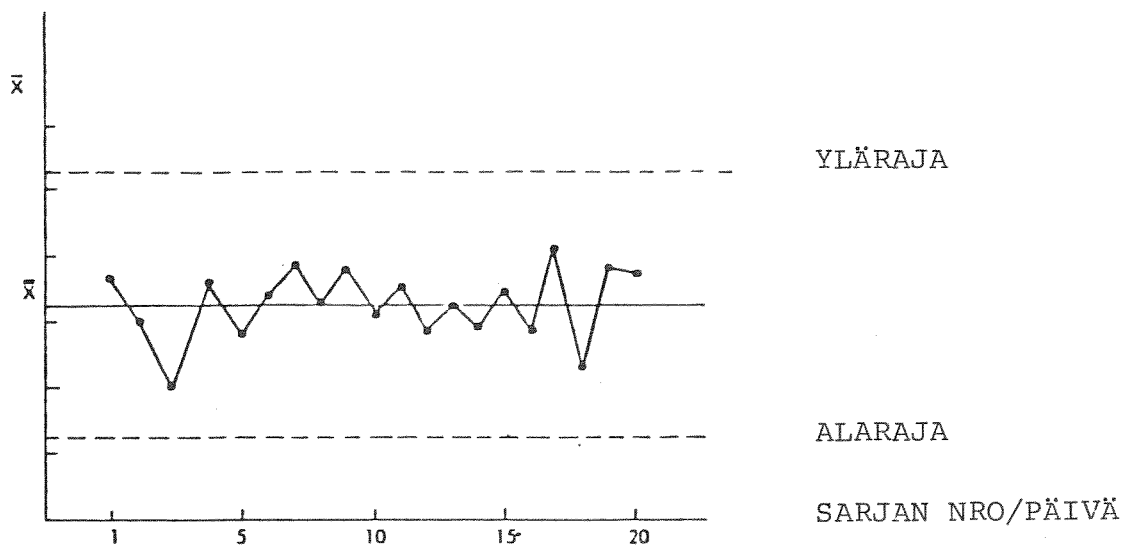
R-kortti on valvontakortti, jossa keskimääräisen hajonnan leveyttä käytetään valvontakortin keskiviivana, ja analyysituloksista lasketut numeroerotukset kirjoitetaan jatkuvasti valvontakorttiin.

R-kortti, jonka käyttö perustuu viranomaisten vaatimuksiin tai jota käytetään sisäistä laaduntarkkailua käynnistettäessä, laaditaan alla esitetyllä tavalla. Keskimääräinen hajonnan leveys \bar{R} (kahden havainnon välisen erotuksen numeroarvo) on verrannollinen keskihajontaan:

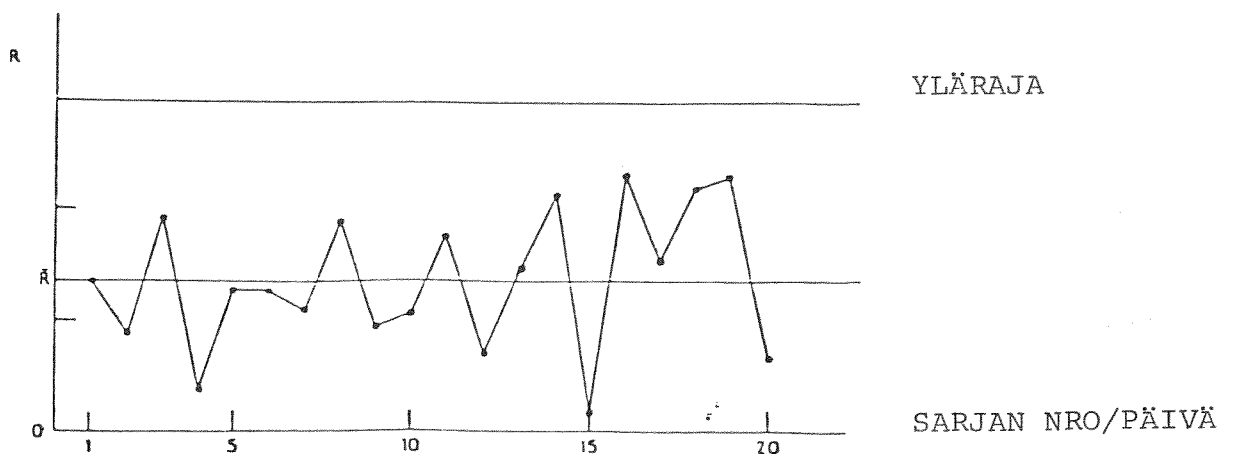
$$\bar{R} = d_2 \cdot s$$

Kun $d_2 = 1,128$ (liite 9, taulukko 3) arvolle $n=2$, saadaan

$$\bar{R} = 1,128 \cdot s$$

\bar{X} -korttiKUVA 5 a. \bar{X} -kortti

R-kortti



KUVA 5 b. R-kortti

Kontrollin ylä- ja alarajat määräytyvät keskimääräisen hajonnan leveydestä \bar{R} , kertomalla D_3 :lla ja D_4 :llä (liite 9, taulukko 3).

Kun $n = 2$, on $D_3 = 0$ ja $D_4 = 3,267$.

Kontrollin alaraja on siten 0.

R-kortti korvataan käytännössä usein r-kortilla, silloin kun luonnäytteitä käytetään laaduntarkkailussa (kontrollityypit II ja V, katso sivu 31).

Syynä tähän on se, että hajonnan leveys R on usein riippuvainen konsentraatiosta, ja on tarkoituksempaa käyttää valvontakortteja, joissa suhteellinen hajonnan leveys, r , merkitään valvontakorttiin hajonnan leveyden tilalle seuraavasti:

$$r = \frac{|x_1 - x_2|}{\bar{x}} \cdot 100 \%, \text{ jossa}$$

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

Tarkkailumahdollisuudet

Yleisesti R-kortti mahdollistaa analyysin satunnaisvirheen kontrolloinnin. Nollanäytteiden analyysitulokset antavat lisäksi mahdollisuuden määrittämisrajan kontrolloimiseen.

\bar{X} -kortti mahdollistaa analyysin systemaattisen virheen sekä analyysitulosten jakautumisen satunnaisuuden kontrolloinnin. Nollanäytteen tulokset mahdollistavat määrittämisrajan kontrolloinnin.

Näin kahden korttityypin sopivasti valitun yhdistelmän avulla on mahdollista valvoa

- satunnaisvirhettä
- systemaattista virhettä
- tulosten jakautumisen satunnaisuutta
- määrittämisrajaa

TAULUKKO 1. Katsaus valvontakortteihin ja niiden käyttökelpoisuuteen sisäisessä laaduntarkkailussa.

Valvontakortti	Kontrollityyppi	Kontrollimuuttuja	Koodinro	Valvontakortin avulla seurataan			
				satunnaisvirhettä	systemaattista virhettä	määritysrajaa	tulosten satunnaisuutta
\bar{X} -kortti	I	Kontrolliliuoksen tulosten keskiarvo analyysisarjassa	AI		+		+
	II	Luonnonnäytteen tulosten keskiarvo analyysisarjassa	AII				+
	III	Keskimääräinen saanto analyysisarjassa	AIII		+		+
	IV	Nollanäytteiden tulosten keskiarvo analyysisarjassa	AIV			+	
R-kortti	I	Kontrolliliuoksen suurimman ja pienimmän tuloksen erotus n:ssä analyysissä samassa analyysisarjassa	BI	+			
	II	Pysyvän kontrollina käytetyn luonnonveden suurimman ja pienimmän tuloksen erotus n:ssä analyysissä samassa analyysisarjassa	BII	+			
	III	Luonnonnäytteeseen lisätyn standardin suurimman ja pienimmän saannon erotus n:ssä analyysissä	BIII	+			
	IV	Suurimman ja pienimmän nollanäytteiden tulosten erotus samassa analyysisarjassa	BIV	+		+	
	V	Suurimman ja pienimmän näytetuloksen erotus analysoitaessa näytettä n kertaa analyysisarjassa	BV	+			

Kemiallisessa vesianalytiikassa on yleensä välttämätöntä sisäisessä laaduntarkkailussa tarkkailla yhtä tai useampia näistä parametreista (ks. lisäksi taulukko 1 sivu 29).

Valvontakortit perustuvat seuraavien näytetyyppien jatkuviin mittauksiin:

- I synteettinen kontrolliliuos
- II pysyvä luonnollinen näyte
- III luonnolliseen näytteeseen lisätyn standardin takaisinsaanto
- IV nollanäyte
- V "pysymätön" luonnollinen näyte (rajoitetusti pysyvä)

Liitteessä 5 on esitetty ehdotuksia \bar{X} - ja R-valvontakorttien tarkoituksenmukaiselle käytölle erilaisille näytetyypeille.

On huomattava, että kansainvälisten standardiaineiden käyttö usein antaa arvokasta lisätietoa sisäiselle laaduntarkkailulle erityisesti systemaattisen virheen tarkkailussa.

Kontrollityyppi I - kontrolliliuoksen analysointi

Kun otetaan jokaiseen analyysisarjaan mukaan kontrolliliuos, jolla on tunnettu pitoisuus, voidaan tämän liuoksen tulosten hajonnan perusteella saada kuva käytetyn menetelmän satunnaisvirheestä. Saatu keskiarvo puolestaan on osoituksena analyysimenetelmässä mahdollisesti vaikuttavasta systemaattisesta virheestä. Jos alkukokeet osoittavat, että kontrolliliuoksen ja luonnollisen näytteen tulosten satunnaisvirheet ovat vertailukelpoisia, tämä kontrollitapa antaa lisäksi rutiinianaalyysille toistettavuuden mitan.

Kontrollityyppi I - synteettisen kontrolliliuoksen analysointi - on eniten käytetty kontrollityyppi ja sitä suositellaan käytettäväksi useimpien muuttujien määrittämisen yhteydessä.

Kontrollityyppi II - pysyvän luonnollisen näytteen analysointi

Kontrollityyppi II antaa edustavan kuvan luonnollisten vesinäytteiden analysoinnin satunnaisvirheestä. Jos kontrolliliuoksen ja luonnonnäytteen analysoinnissa satunnaisvirheet eivät ole vertailukelpoisia, on usein tarkoituksenmukaista ottaa mukaan kontrollityyppi II sisäiseen laaduntarkkailuun.

Kontrollityyppi III - luonnolliseen näytteeseen lisätyn standardin takaisinsaanto

Kaksi ensimmäistä kontrollityyppiä eivät anna suoraa tietoa systemaattisista virheistä, jotka johtuvat näytteen sisältämistä muista aineista. Usein tämä on suhteellisen pieni virhelähde, erityisesti jos valittu analyysimenetelmä ei ole herkkä häiriöille. Koska kuitenkin eri vesityyppien koostumus voi olla hyvinkin erilainen, saattaa olla välttämätöntä suorittaa mahdollisten häiriöiden tarkkailua. Tämä tapahtuu tarkoituksenmukaisimmin kontrollityyppi III:n avulla.

Kontrollityyppi IV - nollanäyte

Kontrollityyppi IV on välttämätön, jos halutaan määrittää määritysraja. Reagenssien mahdolliset virheet sekä mahdollinen kontaminoituminen selviävät myös tämän kontrollityypin avulla. Kontrollityyppi IV auttaa paljastamaan mahdollisia epätavallisia tuloksia tai systemaattisia virheitä.

Kontrollityyppi V - "pysymätön" luonnollinen näyte (rajoitettu pysyvyys)

Niissä tapauksissa, joissa analyysimuuttuja on niin pysymätön, että siinä jo yhden analysointipäivän sisällä tapahtuu muutoksia, voi olla välttämätöntä käyttää kontrollityyppiä V. Vain tämä kontrollityyppi antaa realistisen mitan sille, millä toistettavuustarkkuudella analyysitulokset voidaan ilmoittaa, koska se ottaa huomioon näytteen rajoitetun säilyvyyden. Muut kontrollityypit voivat antaa epärealistisen mitan satunnaisvirheelle (liian hyvän toistettavuustarkkuuden).

On tärkeää ettei kontrollianalyysyjä sijoiteta välittömästi toistensa perään analyysisarjassa.

4.2 VALVONTAKORTIN LAATIMINEN

Laadittaessa valvontakorttia voidaan valita kaksi periaatteellisesti toisistaan eroavaa tapaa.

Toinen tapa on, että kortissa käytetään hyväksi sitä jakaumaa, jota havainnon kohteena olevan analyysimuuttujan tulokset edustavat. Tällöin on koottava tulosaaineisto, joka käsittää vähintään 10-15 analyysimuuttujan tuloshavaintoa, ennenkuin valvontakortti voidaan laatia. Lukuaineistoa analysoidaan tämän jälkeen tilastollisesti pitäen huomion kohteena

- satunnaisvirhettä
- systemaattista virhettä
- satunnaisuutta jakaumassa (ks. liite 7)

Jos suoritettut tilastolliset testit osoittavat, että analyysimuuttuja on ollut tilastollisessa valvonnassa tarkasteltuna ajankohtana, voidaan analyysimuuttujan tulosten keskiarvo ja sen kontrollirajat laskea ja laatia valvontakortti.

Toinen tapa on käytännön kriteerien perusteella arvioida, millainen satunnaisvirhe voidaan sallia analyysimenetelmää käytettäessä. Tällöin voidaan välittömästi laatia valvontakortti käyttäen lähtökohtana sallittua satunnaisvirhettä (ks. liite 5).

Viimeksimainitussa menetelmässä voidaan toisaalta käyttää hyväksi WRC:n yleisiä vaatimuksia analysoinnin laadulle ja toisaalta analysoinnille eri tapauksissa esitettyjä erityisvaatimuksia.

Jos esimerkiksi käytetään WRC:n yleisiä analysoinnin laatuvaatimuksia

- että hajonta on enintään 0,05 . mitattu arvo tai 0,25 . määritysrajavaatimus,

voidaan suurin sallittu s:n arvo laskea, kun kontrolliliuoksen konsentraatio tunnetaan.

Tämän jälkeen voidaan suoraan laatia \bar{X} - ja R - kortit, kuten liitteessä 5 on esitetty, koska sekä \bar{X} että s tunnetaan ja R (hajonnan leveys) voidaan laskea.

4.2.1 Valvontakorttityypin valinta

Edellä esitetystä ilmenee, ettei ole mahdollista tarkkailla kaikkia virhelähteitä käyttämällä vain yhtä ainoaa kontrollityyppiä ja yhtä ainoaa korttia. Esimerkiksi luonnollisista vesinäytteistä tehdyt rinnakkaismääritykset eivät anna tietoa systemaattisesta virheestä, vaan ainoastaan tietoa tulosten satunnaisvirheestä.

Parhaimman mahdollisen valvonnan aikaansaamiseksi tulisi kaikkia esitettyjä kontrollityyppejä ja muita soveltuvia tarkkailumuotoja käyttää rutiininomaisesti. Käytännössä on kuitenkin välttämätöntä harkita, mitä tiedoilla halutaan tehdä ja miten paljon työtä voidaan tarkkailuohjelman läpiviemiseen uhrata. Jokaista analyysimuuttujaa on tästä syystä arvioitava erikseen, jotta voidaan löytää sopiva tarkkailuohjelma juuri tälle muuttujalle. Mahdollisten esikokeiden tulokset voivat olla hyödyllisiä, kun on arvioitava, miten tarkkailua tulisi rutiininomaisesti suorittaa. Tarkkailuminiminä voidaan tavallisesti pitää kontrolliliuoksen (kontrollityyppi I) analysointia. Jos esikokeet ovat osoittaneet, että kontrolliliuoksen ja luonnollisten näytteiden analysoinnin satunnaisvirheet ovat samaa suuruusluokkaa, tämä tarkkailu antaa käyttökelpoisen kuvan myöskin rutiinimäärityksissä esiintyvistä satunnaisvirheistä.

Menetelmän määritysraja on tunnettava, mutta mikäli tutkittavien näytteiden konsentraatiot ovat etäällä käytetyn menetelmän määritysrajasta, ei ole välttämätöntä tarkkailla määritysrajaa (nollanäytteiden rinnakkaismääritykset).

Jokaista analyysimuuttujaa ja näytetyyppiä varten on siis valittava yksi tai useampia kontrollityyppejä ja yksi tai useampia valvontakortteja. Näiden avulla seurataan analysointityön laatua tuloksilta vaadittavan tarkkuuden edellyttämässä määrässä. Liitteessä 6 on ehdotuksia kontrollityypin ja valvontakortin valitsemiseksi.

Analyysimuuttuja tai näytetyyppi voi rajoittaa mahdollisuuksien määrää. Esimerkkinä mainittakoon, että synteettisten kontrolliliuosten, joissa on tunnettu määrä tutkittavaa ainetta, valmistaminen ei käytännössä ole mahdollista kaikkia määrityksiä varten.

Useimmille analyysimuuttujille, jotka on sisällytetty tähän työhön, voidaan kuitenkin käyttää useimpia mainituista valvontakorteista analysoitaessa vesinäytteitä.

Korostettakoon lopuksi, että on tärkeää, että valitut kontrollit aina otetaan mukaan jokaisen analysointikerran yhteydessä.

4.2.2 Kontrolliliuoksen standardiaineen ja konsentraation valitseminen

Niille muuttujille, joille tarkkailukeinoksi valitaan synteettisten näytteiden käyttö, on vielä valittava standardiaine sekä synteettisten kontrolliliuosten konsentraatiot.

Vertailunäytetutkimuksia suunniteltaessa ja toteutettaessa on valittu sopivia standardiaineita. Liitteessä 4 on esitetty yhteenveto valituista aineista sekä aineiden mahdollisesta esikäsittelystä ennen analyysiä.

Mitä tulee konsentraatioalueeseen, on parasta, että synteettisten kontrolliliuosten konsentraatiot ovat mahdollisimman lähellä luonnollisten näytteiden konsentraatiota. Jos kuitenkin analysoidaan hyvin erilaisia näytetyyppejä eikä sen takia voida määritellä mitään "normaalitasoa", on monissa määrityksissä tarkoituksenmukaista valita konsentraatioita, jotka ovat kyseessä olevan menetelmän käyttökelpoisuusalueen äärialueilla. Perusteena tälle on, että analysoinnissa esiintyviä ongelmia esiintyy ensisijaisesti näillä äärialueilla.

Esimerkiksi fosfaattimäärityksen ohje ilmoittaa, että menetelmää voidaan suoraan käyttää määritettäessä fosfaattia pitoisuusalueella 2-800 µg/l P. Kontrolliliuoksen pitoisuudeksi on tällöin tarkoituksenmukaista valita

10 µg/l P ja/tai
800 µg/l P.

Jos halutaan käyttää lisätyn määrän saantoa tarkkailumuuttujana, on samalla tavalla valittava sopiva konsentraatiomuutos. Yleensä tämän tulee olla pieni ($\sim 10\%$) suhteessa näytteen konsentraatioon ennen lisäystä.

Tärkeä kysymys kontrollililiuoksen valinnassa on, missä määrin satunnaisvirhe riippuu konsentraatiosta. Jos keskihajonta kasvaa olennaisesti konsentraation suureudessa, tulisi käyttää vähintään kahta erilaista kontrollililiuosta. Näiden konsentraatioiden tulee olla kalibrointikäyrän ylä- tai alarajan konsentraatioiden suuruusluokkaa. Jos halutaan käyttää vain yhtä kontrollililiuosta, valitaan se, jolla on suurempi konsentraatio. Edellä olevien lisäksi voi esimerkiksi kontrollityypin II käyttö (pysyvä luonnollinen näyte) käsittää luonnonnäytteitä, joiden pitoisuus on lähellä kalibrointikäyrän keskikohtaa.

Useimmille kemiallisen vesianalytiikan muuttujille on keskihajonnan ja konsentraation välillä kohtuullinen suhteellisuus, kun ei oteta huomioon määritysrajan lähellä olevia konsentraatioita.

On tärkeää, että sisäisessä laaduntarkkailussa käytettävät synteettiset kontrollililiuokset eivät ole samoja, joita käytetään esimerkiksi analysoinnin kalibrointiin.

Eri analyysimuuttujien määrityksissä tavanomaisesti käytössä olevat menetelmät ja näiden käyttöalueet on esitetty liitteessä 3.

4.3 EHDOTUS VESILABORATORIOIDEN VALVONTAKORTTIEN LAATIMISEKSI

Laboratorion laadunvalvonnan tarkkailuohjelman laatiminen voi, kuten jo aikaisemmin mainittiin, osittain tapahtua kerätyn lukuaineiston pohjalta ja osittain analysoinnin laadulle asetettujen vaatimusten perusteella.

Vertailunäytetutkimukset osoittavat, että joukolle analyysimuuttujia ei voida täyttää niitä vaatimuksia, jotka ovat johdettavissa analyysitulosten myöhemmästä käytöstä.

Tällaisissa tapauksissa ja muissa samantapaisissa tilanteissa, joissa analyysille ei ole muotoiltu laatuvaatimuksia, ehdotetaan, että valvontakortit pohjautuvat laboratorion omien tarkkailutulosten tilastollisiin arviointeihin.

Liitteessä 5 on esitetty, miten analyysien laadulle esitettyjä vaatimuksia voidaan käyttää valvontakorteissa. Ehdotuksia sisäisen laaduntarkkailun käyttämiseksi eri analyysimuuttujille on kerätty liitteeseen 6. Tästä ilmenee lisäksi, missä tapauksissa on osoituksia siitä, että WRC:n yleisiä toistettavuuden (sallittu satunnaisvirhe) ja määritysrajan (ks. kohta 2 ja liite 6) vaatimuksia ei voida käytännössä täyttää.

On otettava huomioon, että laaduntarkkailuehdotukset on tehty sillä periaatteella, että työmäärä on suhteessa tarkkailtavaan analyysimuuttujaan.

Liitteeseen 7 on kerätty yksityiskohtaisia esimerkkejä sisäisestä laaduntarkkailusta käytännössä.

5. T A R K K A I L U T U L O S T E N K Ä S I T T E L Y

Perinteisessä laadunvalvonnassa käytetään valvontakortteja hyvin johdonmukaisesti. Kun tarkkailuhavainto on valvontarajojen ulkopuolella ja kun havaitaan tuloksissa tiettyä järjestelmällisyyttä, ryhdytään aktiivisiin toimenpiteisiin.

Valvontakortin käytöstä analyysilaboratoriossa ei kuitenkaan voida antaa samoja yleisohjeita. Perinteisen käsityksen mukaan on asioihin puututtava, mikäli tulos osuu valvontarajojen ulkopuolelle. Tätä tapahtuu kuitenkin eräissä määrityksissä kohtuuttoman usein, mikäli käytetään tilastolliseen käsittelyyn pohjautuvia valvontarajoja. Suositellaan kuitenkin, että havaittaessa poikkeamiin viittaavia tilastollisia merkkejä, yritetään löytää syy ja mahdollisuuksien mukaan korjataan tilanne esimerkiksi valmistamalla uusia reagensseja tai vastaavaa.

Mitä tulee johtopäätösten tekoon havaintojen pohjalta, ei yleisiä suuntaviivoja, kuten edellä mainittiin, voida antaa, koska eri analyysimuuttujia ei voida käsitellä samalla tavoin. Johtopäätösten teko ei ole vain tilastollinen kysymys, vaan se edellyttää myös arvostelukykä ja kokemusta analyytikolta. Valvontakortit ovat vain väline kehitettäessä analysoinnin laatua ja lisättäessä tietoa tehtyjen määritysten laadusta.

Kuten esitettiin kohdissa 4.2 ja 4.3, voidaan valvontakortti laatia kahdella periaatteella erilaisella tavalla: joko kerätyn lukuaineiston tai käytännön kriteerien pohjalta.

Ensiksi mainittua tapaa käytettäessä täytyy kerätty lukuaineisto, kuten on esitetty kohdassa 4.3, analysoida tilastollisesti ennen kuin valvontakortti laaditaan. Vastaavasti analysoidaan sisäisessä laaduntarkkailussa kerääntyvää lukuaineistoa jatkuvasti, koska valvontakortteja voidaan pitkällä aikavälillä käyttää lisäämään tietoa käytettyjen menetelmien systemaattista ja satunnaisvirheistä sekä määritysrajoista. Kerätyn aineiston tilastollinen käsittely tulee tehdä tasaisin välein, esimerkiksi aina 20 havainnon jälkeen, riippumatta siitä, käytetäänkö päivittäisessä työssä tilastollisia rajoja tai käytännön kriteerien perusteella asetettuja rajoja.

Liitteessä 7 on esitetty yksityiskohtaisia esimerkkejä siitä, miten lukuaineiston tilastollinen käsittely voidaan suorittaa.

Keskihajonta lasketaan esimerkiksi hajonnan leveydestä: $R = d_2 \cdot S$ (katso kohta 4.1) ja sitä verrataan aikaisemmin saatuihin arvoihin. Näin voidaan tarkkailla, tapahtuuko satunnaisvirheessä ajan kuluessa muutoksia. Vain tilastollisessa valvonnassa olevat tulokset otetaan mukaan käsittelyyn.

Kahden toisistaan riippumattoman sarjan analyysitulosten keskihajontojen perusteella lasketaan tekijä

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}, \quad s_1 \geq s_2$$

Vertailemalla laskettua F-arvoa raja-arvoon, joka on esitetty liitteessä 9, taulukossa 2, voidaan arvioida, onko tietyllä luotettavuustasolla (tavallisesti 95%) näiden kahden sarjan keskihajontojen välillä eroa. Jos laskettu tekijä on suurempi kuin taulukossa annettu raja-arvo, kahden tulossarjan satunnaisvirheet ovat merkittävästi erilaiset.

Jotta voitaisiin päätellä, onko analyysissä merkittävää systemaattista virhettä, voidaan kontrollityypeissä I ja III (synteettinen kontrollililiuos ja luonnolliseen näytteeseen lisätyn tunnetun määrän saanto) arvioida saadun tuloksen ja oikean arvon yhtäpitävyyttä käyttämällä t-testiä. Tekijä t lasketaan yhtälöstä

$$t = \frac{|\bar{x} - T|}{s} \cdot \sqrt{n},$$

jossa \bar{x} = tarkkailutulosten keskiarvo

T = oikea arvo

s = likimääräinen keskihajonta

n = tarkkailutulosten lukumäärä

Saatua t-tulosta verrataan raja-arvoon, joka on t-taulukossa (liite 9, taulukko 1). Vertailussa t-taulukkoon otetaan huomioon vapausasteiden luku (n-1) ja riskitaso. Jos laskettu t-arvo on suurempi kuin kyseessä olevan riskitason raja-arvo, voidaan olettaa, että analyysitulokseen vaikuttaa merkittävä systemaattinen virhe, jonka suuruusluokka on $\bar{x} - T$.

Tämän jälkeen voidaan arvioida, onko tällainen systemaattinen virhe hyväksyttävissä. Arvioinnissa voidaan käyttää hyväksi esimerkiksi WRC:n esittämiä periaatteita (kohta 2).

Tilastollisia periaatteita voidaan käyttää tulosten analysoinnissa hyväksi vain, jos tulosjonossa olevat hajonnat ovat satunnaisia. Tätä olettamusta voidaan testata käyttämällä järjestystestejä (run-testejä).

Käsitteellä toisto (run) tarkoitetaan niitä määrätyn ominaisuuden suhteen samanlaisia pisteitä (tai lukuja), jotka tulevat peräkkäin.

Kemiallisessa vesianalytiikassa on tarkoituksenmukaista tarkastella kahta toistotyyppiä, jotka on määritelty seuraavan kahden ominaisuuden perusteella:

- a. Sijainnin suhde valvontakortin keskiviivaan.
- b. Tuloksen suureneminen/pieneneminen suhteessa viimeiseen havaintoon.

Järjestystestien käytöstä on esimerkkejä liitteessä 7.

Kontrollityyppi IV, nollanäyte, antaa perusaineistoa analyysimenetelmän määrittämisrajan arvioimiseen nollanäytteen tulosten hajonnasta (katso kohta 2 ja liite 7).

Tulosten käsittely saattaa johtaa mahdollisiin korjauksiin siihen asti käytössä olleissa valvontakorteissa.

Analyysisarjan sisäisten ja eri analyysisarjojen tulosten satunnaisvirheet

Yleisesti satunnaisvirhe kasvaa, kun muutokset koeolosuhteissa, joissa analyysi tehdään, lisääntyvät. Tästä syystä on satunnaisvirhe, joka todetaan yhdessä analyysisarjassa, säännönmukaisesti pienempi kuin se mikä todetaan eri analyysisarjojen ollessa kyseessä ja pitemmän ajan kuluessa.

Rutiinianalyyseissä satunnaisvirhe on tästä syystä arvioitava sopivan ajan kuluessa tehtyjen analyysisarjojen analyysitulosten perusteella. Satunnaisvirhe voidaan edellä esitetyn perusteella jakaa virheisiin, jotka johtuvat hajonnasta analyysisarjassa ja hajonnasta eri sarjojen välillä. Tämä tieto on tärkeä vallitsevien satunnaisvirheiden alkulähdettä ja suuruutta osoitettaessa.

Kokonaisskeskihajonnan likimääräinen arvo, s , voidaan siis jakaa seuraavasti:

$$s^2 = s_{id}^2 + s_{dd}^2, \text{ jossa}$$

s_{id} ja s_{dd} ovat saman analyysisarjan ja eri analyysisarjojen välisen tulosten keskihajontojen arvioita.

Tässä yhteydessä esimerkiksi suuri s_{dd} -arvo voi olla viitteenä siitä, että kalibrointikäyrän kaltevuus muuttuu merkittävästi analyysisarjasta toiseen. Jos s_{id} on paljon suurempi kuin s_{dd} , voi tämä viitata siihen, että kontaminaatio ja mittausvirheet ovat vallitsevia virhelähteitä. Jos s_{id} lisäksi on riippumaton tutkittavan muuttujan konsentraatiosta, kontaminaatio on todennäköisin virhelähde. Jos s_{id} sitävastoin on verrannollinen konsentraatioon, virheet, jotka johtuvat määrityksen kemiallisista reaktioista tai itse mittaustapahtumasta, ovat vallitsevia.

Huomautettakoon, että on huolella harkittava sarjan rinnakkaismäärittysten lukua, n , ja sarjojen lukua, m , kun määritetään s_{id} ja s_{dd} . Tavallisesti käytetään määriä $n=2$ ja $m=10$. Tämä antaa suunnilleen saman määrän vapausasteita analyysisarjan sisäiselle ja analyysisarjojen väliselle keskihajonnalle. Mutta jos on todennäköistä, että analyysisarjan sisäiset satunnaisvirheet ovat vallitsevia, on mieluummin käytettävä esimerkiksi määriä $n=5$ ja $m=4$. Tulon $m \cdot n$ ei yleisesti ottaen tulisi olla alle 10, vaan mieluummin 20 tai enemmän.

"Avoin ja "suljettu" tarkkailu

Valvontakortin graafisen esityksen käyttämisestä päivittäisessä analysoinnissa voidaan luonnehtia "avoimeksi" tarkkailujärjestelmäksi". Tällöin henkilö, joka itse analysoi, tietää aina, mitkä näytteet ovat tarkkailunäytteitä. Eräs epävarmuustekijä "avoimessa" tarkkailujärjestelmässä on, että voidaan ajatella, että helposti ollaan huolellisempia tarkkailuanalyyseissä kuin rutiinianalyyseissä. Jos analyysin suorittaja kuitenkin on tietoinen tarkkailuohjelman taroituksesta, tämä tuskin on mikään ongelma.

Tässä esitetty päivittäisessä analysoinnissa käytettävä valvontakorttimuoto ilmaisee itse analysoinnissa esiintyvää epävarmuutta. Sitävastoin tämä tarkkailujärjestelmä ei kerro mitään virheistä, jotka syntyvät kestäväinnissä, esikäsittelyssä ja näytteitä säilytettäessä ja jotka myös tulevat esille analysoinnin epävarmuuden

lisäksi. Tästä syystä on toivottavaa, että päivittäistä "avointa" tarkkailua täydennetään erillisellä tarkkailujärjestelmällä. Tämän tulee sisältää kaikkien toimenpiteiden aiheuttamat virhelähteet, kun näytteitä käsitellään niiden saavuttua laboratorioon. Ihannetapauksessa tarkkailun tulisi alkaa siitä hetkestä, jolloin näytteet otetaan kentällä, mutta usein tämä saattaa tuottaa suuria vaikeuksia.

Kyseessä olevassa tarkkailujärjestelmässä voidaan käyttää samoja kontrollityyppejä kuin aikaisemmin on esitetty. Periaatteessa tämä tarkkailu voidaan myös suorittaa "avoimesti", mutta monet seikat puhuvat sen puolesta, että on edullisempaa käyttää "suljettua" järjestelmää. Tämä tarkoittaa, että yksi henkilö laboratoriossa huolehtii tarvittavien tarkkailunäytteiden sijoittamisesta muiden näytteiden joukkoon rutiininomaista käsittelyä ja analysointia varten. Vertaamalla "avoimien" ja "suljettujen" näytteiden tuloksia voidaan saada käsitys kokonaisvirheestä verrattuna itse analysointivirheeseen. Tätä voidaan myös käyttää hyväksi eri muuttujien valitsevia virhelähteitä osoitettaessa.

Muut tarkkailumenetelmät

On myös muita mahdollisuuksia valvoa analyysituloksia. Näitä käytetään täydentämään edellä esitettyjä menetelmiä. Eräs esimerkki on vesinäytteet, joista kaikki pääkomponentit analysoidaan. Näille näytteille voidaan laskea ionitasapaino ja tarkistaa, ovatko positiivisten ja negatiivisten ionien ekvivalenttien summat samaa suuruusluokkaa. Tällaisen tarkkailumenetelmän käyttö on helpointa silloin, kun kaikki analyysitiedot rekisteröidään atk:n avulla. Tarkkailumenetelmän käyttöä tulisikin harkita toteutettaessa tulosten rekisteröintiä atk:n avulla tapahtuvaksi.

6. ANALYYSIMENETELMÄN VALINNAN IHANNEMALLI

Sisäistä laaduntarkkailua valvontakorttien avulla tekevät laboratoriot saavat, kuten kohdassa 5 on kerrottu, yksityiskohtaisia tietoja käytettyjen analyysimenetelmien laadusta.

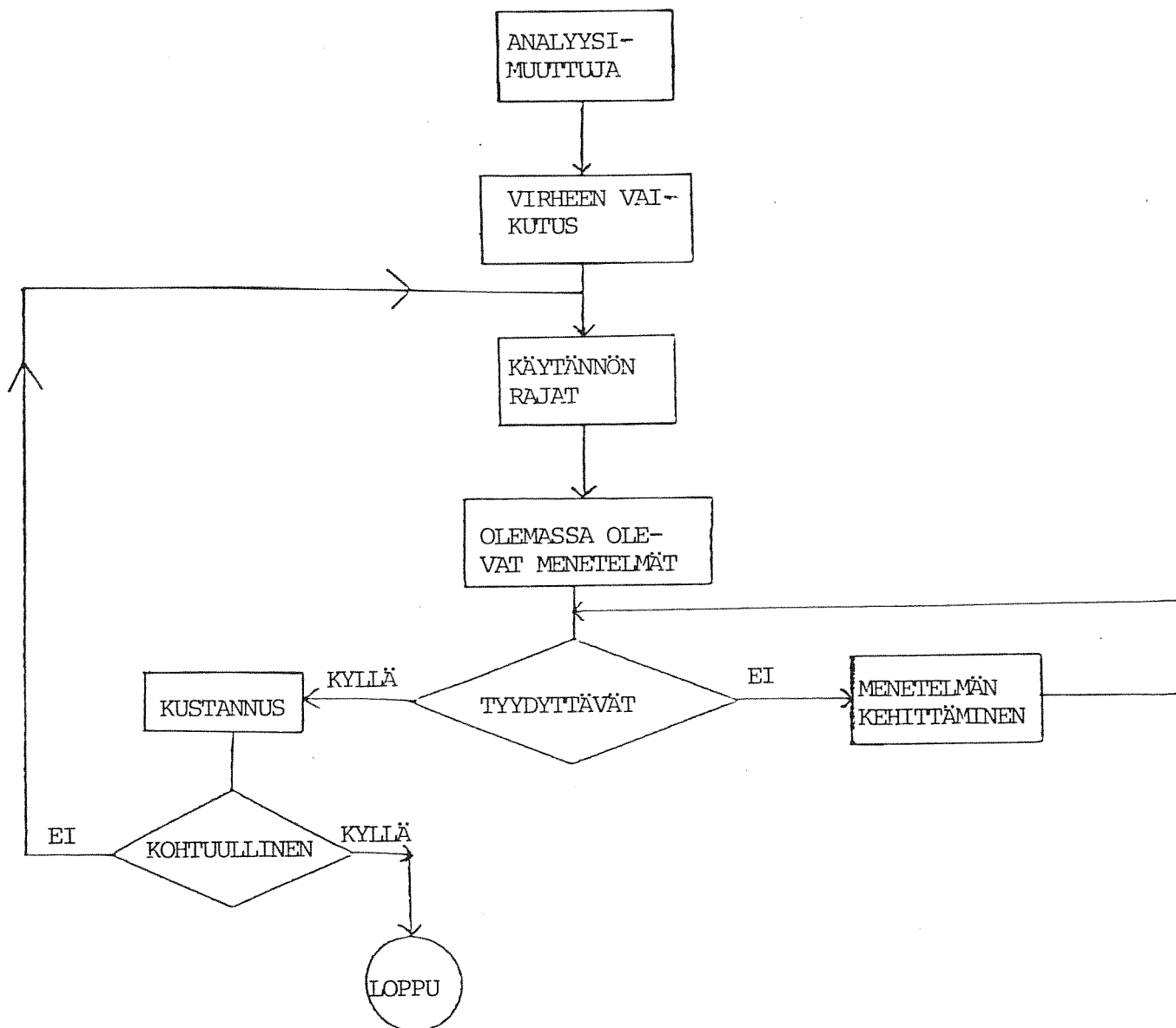
Jos käytetään vain tilastollisiin arviointeihin pohjautuvia valvontakortteja, käytännössä joudutaan usein toimimaan tarpeettoman ankarien vaatimusten mukaan. Tästä seuraa, että hylätään analyysituloksia, jotka mahdollisesti olisivat käyttökelpoisia.

Analyysimenetelmän valinnan tulee tästä syystä mahdollisimman laajasti tapahtua satunnais- ja systemaattiselle virheelle sekä määrittämisrajalle asetettujen kriteerien pohjalta.

Eräs ehdotus analyysimenetelmän valinnan ihannemallista on esitetty kuvassa 1.

Aluksi tarkastellaan mitattavaa analyysimuuttujaa ja harkitaan, millaisia seurauksia mahdollisella virheellisellä määrittäystuloksella on. Harkinnan perusteella asetetaan käytännön rajat satunnais- ja systemaattiselle virheelle sekä analyysin määrittämisrajalle.

Tämän jälkeen arvioidaan kyseessä olevalle muuttujalle olemassa olevia menetelmiä. Jos on olemassa tyydyttävä menetelmä, joka samalla on kustannuksiltaan kohtuullinen, on asia selvä ja analysointi voi alkaa.



KUVA 1. Analyysimenetelmän valinnan ihannemallin kaaviokuva.

Mikäli olemassaolevat analyysimenetelmät eivät ole riittävän hyviä, on käynnistettävä menetelmän kehitystyö. Joskus voidaan joutua uudelleen tarkistamaan määritykselle asetettuja vaatimuksia. Käytettävän analyysimenetelmän asianmukaisuus tulee ottaa tarkasteltavaksi säännöllisin välein, jotta voitaisiin arvioida, ovatko kustannukset suhteessa tuloksille asetettujen vaatimusten täyttämiseen. Vain tällöin kemiallinen vesianalysointityö on tarkoituksenmukaista ja mahdollisimman taloudellista.

7. K I R J A L L I S U U T T A

1. Kateman G. & Pijpers, F.W.: Quality Control in Analytical Chemistry. Wiley Interscience Chemical Analysis, Vol. 60, 1981.
2. Brøndum, L. & Monrad, J.D.: Sandsynlighedsteori og statistik, København 1975.
3. Duncan, A.J.: Quality Control and Industrial Statistics. Illinois, 1974.
4. Youden W.J. & Steiner: Statistical Manual of the AOAC, 1975.
5. EPA-600/4-79-019 Handbook for Analytical Quality Control for the Water and Waste Water Laboratories.
6. Water Research Centre: Manual on Analytical Quality Control for the Water Industri (TR 66). By Cheeseman, R.V. & Wilson, A.L., Medmenham, 1978.
7. Water Research Centre: Accuracy Required of Analytical Results for Water Quality Data Banks (TR 34), 1976.
8. Vandkvalitetsinstituttet, ATV: Intern Kvalitetskontrol. Anvendelse af Kontrolkort. Af Petersen, J.M. & Jensen, V.B, Hørsholm, 1979. (Notat fra laboratoriedag i Dansk Ingeniørforening den 12. juni 1979).
9. Vandkvalitetsinstituttet, ATV: Kvalitetskontrol - Orthophosphat i drikkevand, råvand og recipientvand (fersk). Hørsholm, den 28. juni 1979.
10. Vandkvalitetsinstituttet, ATV: Kvalitetskontrol - Ammonium i drikkevand, råvand, recipientvand (fersk), spildevand. Hørsholm, den 19. oktober 1979.

11. Norsk institut for vannforskning: Kontrolldiagrammer som hjelpemiddel i kontrollen av kjemiske analysedata. Oslo, den 8. oktober 1981.
12. National Agency of Environmental Protection: Interlaboratory Analytical Quality Control in Water Chemistry. An International Comparison.
Reference Laboratory for Chemical Water Analysis.
Hørsholm, den 7. januar 1983.
13. IUPAC Collaborative Interlaboratory Studies in Chemical Analysis.
Edited by H. Egan & T.S. West. Pergamon Press Oxford and New York, 1982.
14. Cliff J. Kirchmer: Quality Control in Water Analyses. The Definitions and Principles Underlying the Practice of Quality Control Need to be Critically evaluated.
Environ. Sci Technol., 17/(4), 1983.
15. Long. G.L. & Winefordner, J.D.: Limit of Detection. A Closer Look at the IUPAC Definition. Anal. Chem., 55/(7), 1983, 712 A.

LABORATORION SISÄINEN LAADUNTARKKAILU
LIITEOSA

LIITTELUETTELO	Sivu
LIITE 1	
Katsaus virallisiin päätöksiin, ohjeisiin, päästölupiin ym. Tanskassa, Suomessa, Norjassa ja Ruotsissa.	48
LIITE 2	
Eri näytetyypeille esitettyjä raja-arvoja Pohjoismaissa.	51
LIITE 3	
Katsaus eri analyysimuuttujien määrityksissä yleisesti käytettyihin menetelmiin.	59
LIITE 4	
Katsaus kemikaaleihin, jotka ovat tarkoituksenmukaisia valmistettaessa synteettisiä kontrolliliuoksia ja käytettäessä tunnettuja lisäyksiä näytteisiin.	66
LIITE 5	
Valvontakortteja, \bar{X} -kortti ja R-kortti.	71
LIITE 6	
Ehdotus eri analyysimuuttujien sisäisen laadunvalvonnan toteuttamiseksi.	76
LIITE 7	
Esimerkkejä sisäisestä laadunvalvonnasta ja näiden esimerkkien analysointia.	80
LIITE 8	
Käytetyt symbolit, lyhennykset ja nimitykset.	92
LIITE 9	
Tilastotaulukoita.	95

LIITE 1

Katsaus virallisiin päätöksiin, ohjeisiin, päästölupiin ym. Tanskassa, Suomessa, Norjassa ja Ruotsissa.

TANSKA

- DK 1: Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 6 af 4. januar 1980.
- DK 2: Bekendtgørelse om ændring af bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 468 af 16. september 1983.
- DK 3: Bekendtgørelse om kvalitetskrav m.v. til overfladevand, som anvendes til fremstilling af drikkevand. Miljøministeriets bekendtgørelse nr. 162 af 29. april 1980.
- DK 4: Vejledning fra Miljøstyrelsen. Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning nr. 1/1983. Del I, Vandløb og Søer. Januar 1983.
- DK 5: Vejledning fra Miljøstyrelsen. Vejledning i recipientkvalitetsplanlægning nr. 2/1983. Del II, Kystvande. Januar 1983.
- DK 6: Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 6/1974. Spildevand. Vejledende bestemmelser for udledning af spildevand. Januar 1974.
- DK 7: Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 1/1981. Afløbskontrol ved særskilt udledning af industrispildevand. Januar 1981.
- DK 8: Vejledning fra Miljøstyrelsen nr. 5/1983. Vejledning i besparelser på driften af spildevandsanlæg. Juni 1983.

SUOMI

SF 1: Vesilaitosten raakaveden laatuvaatimukset.
Suomen Kaupunkiliiton toimiston julkaisu B
33, 1970. *)

Krav för vattenverkens råvatten. Finlands
Stadsförbund, Publ. B 33, 1970.

SF 2: Vesiensuojelun periaatteiden soveltamisesta.
Vesihallituksen julkaisuja 16, 1976.

Om tillämpningen av principprogrammet för
vattenvården. Vattenstyrelsens Publ. 16,
1976.

SF 3: Talousveden terveydelliset laatuvaatimukset.
Lääkintöhallituksen yleiskirje no 1701, 1980.

Hushållsvattnets sanitära kvalitet och an-
vändbarhet. Medicinalstyrelsens cirkulär nr
1701, 1980.

Kohtien 1 ja 2 julkaisut ovat vanhentuneita ja niihin
tullaan esittämään muutoksia lähiaikoina. Myös käyttö-
kelpoisuusluokitusta kehitellään. Merivesiä varten ei
ole erikseen esitetty veden laadun raja-arvoja.

*) Uusi julkaisu "Vesilaitosten raakaveden laatuluokitus"
(Kaupunkiliiton julkaisu B 192) ilmestyi kesällä 1984.

NORJA

- N 1: Retningslinjer for dimensjonering av avløpsanlegg, TA-525, Statens forurensningstilsyn (1978).
- N 2: Normgivende driftsinstruks for avløpsrenseanlegg, Del 1, TA-521.
- N 3: Kvalitetskrav til vann, I-2026. Sosialdepartementet (1976),
- N 4: Brev fra Statens forurensningstilsyn (19/5-82) vedrørende orienterende grenseverdier for industriavløp til kommunalt ledningsnett.

RUOTSI

- S 1: Bedömningsgrunder för svenska ytvatten. SNV publikation 1969,1.
- S 2: Meddelande från Kungl. Medicinalstyrelsen Nr. 122, 1968.
- S 3: Svenska vatten- och avloppsverksföreningen, Meddelande VAV M20, 1976.
- S 4: Svenska vattenkvalitetskriterier, Metaller. SNV PM 1031, 1978.
- S 5: Svenska vattenkvalitetskriterier, Organiska ämnen. SNV publikation PM 919, 1977.
- S 6: Svenska vattenkvalitetskriterier, Eutrofierande ämnen. SNV PM 918, 1977.

LIITE 2

ERI NÄYTETYYPEILLE ESITETTYJÄ RAJA-ARVOJA POHJOISMAISSA

Jäljempänä esitettyihin taulukoihin on koottu julkisten päätösten ym. (vrt. liite 1) sisältämiä raja-arvoja ja määrittelyvaatimuksia, jotka on saatu esitetystä raja-arvoista kertomalla luvulla 0,1.

Taulukoissa on

- vesityyppi 1 = talousvesi
- vesityyppi 2 = makea vesi
- vesityyppi 3 = merivesi
- vesityyppi 4 = jätevesi

Huomautuksia, jotka koskevat tanskalaisia raja-arvoja.

Talousvesi

Taulukoissa esitetyt talousveden raja-arvot ovat veden laadulle annettuja yleisohjearvoja tai suurimpia sallittuja pitoisuuksia (mikäli ohjearvoa ei ole esitetty), kuten DK 2:ssa on esitetty.

Makea vesi

DK 3:ssa, talousveden valmistukseen käytettävän pintaveden laatuvaatimus-ohjeessa, on vaatimuksia sekä eri analyysimuuttujille että analyysien määrittelyrajoille, satunnaisvirheelle ja systemaattiselle virheelle.

Sekä raja-arvot että analyysien määrittelyrajavaatimukset on esitetty taulukoissa (määrittelyrajavaatimus suluissa). Satunnaisvirheelle ja systemaattiselle virheelle asetettuja vaatimuksia ei ole otettu mukaan, koska ne kaikissa tapauksissa ovat lievempiä kuin (tai mahdollisesti yhtäpitäviä) WRC:n vastaavien vaatimusten kanssa.

Jätevesi

Taulukoissa on esitetty ohjeellisia raja-arvoja DK 6:n mukaan.

Huomautuksia suomalaisiin raja-arvoihin

Talousveden suomalaiset raja-arvovaatimukset vastaavat lääkintöhallituksen yleiskirjeen nro 1701 ankarampia vaatimuksia. Makeille vesistövesille valmistellaan ohjeita eri käyttömuotojen edellyttämistä raja-arvovaatimuksista. Merivesille ei ole erikseen esitetty veden laadun raja-arvoja.

Jätevesiä koskevat raja-arvot ratkaistaan tapauskohtaisesti vesioikeudellisia lupapäätöksiä annettaessa. Näin ollen raja-arvot vaihtelevat hyvin paljon riippuen mm. jätevesien laadusta ja määrästä sekä purkuvesistön ominaisuuksista.

Huomautuksia norjalaisiin raja-arvoihin

Talousvesi

Norjalaiset juomaveden laatuvaatimukset (N 3) perustuvat osittain Maailman Terveysjärjestön (WHO) ja eri maiden laitosten ja viranomaisten julkaisuihin. Osittain laatuvaatimukset pohjautuvat yleiseen tietämykseen norjalaisten vesilähteiden ja pohjaveden kemiallisesta laadusta sekä eri käsittelytoimenpiteiden vaikutuksesta yksittäisten analyysimuuttujien konsentraatioihin. Lukuina ilmaistut laatuvaatimukset eivät ole sidoksissa tiettyihin analyysimenetelmiin. Vaatimuksista päätettäessä on kuitenkin otettu huomioon olemassa olevien menetelmien määrittämisrajat, toistettavuus ja tarkkuus.

Jätevesi

Useimmat teollisuuden jätevesien raja-arvovaatimukset on annettu kunnalliseen viemäriverkostoon laskettavien päästöjen maksimi-arvoina (N 1). Nämä arvot on asetettu tarkastelemalla verkostolle (korroosio) ja puhdistamolle (biologinen puhdistus) aiheutuvia vaikutuksia. Raja-arvojen erityisvaatimukset, jotka ovat voimassa laskettaessa teollisuusjätevesiä vastaanottavaan vesistöön, on

esitetty suluissa (N 4). Muutoin viranomaiset asettavat kussakin tapauksessa puhdistukselle erityisvaatimuksia lupakäsittelyn yhteydessä.

Huomautuksia ruotsalaisiin raja-arvoihin.

Viranomaiset asettavat Ruotsissa raja-arvot tapauskohtaisesti. Jotta laboratorioille voitaisiin antaa suuntaviivoja, on tähän kerätty arvoja, joita on esitetty tai jotka on johdettavissa ohjeista S 1 - S 4.

Juomavesi

On käytetty ohjeessä S 2 esitettyjä laatuvaatimuksia.

Merivesi

Merivedelle annetut arvot ovat löydettävissä ohjeesta S 1 (raakavesikäyttöön soveltuvuuden arvioiminen). Joillekin analyysimuuttujille on kuitenkin esitetty arvoja, jotka vastaavat kalavesille esitettyjä suurimpia arvoja (S 1).

Jätevesi

Annetut arvot ovat ohjeista S 3 ja S 4.

Ryhmä 1

Analyysi- muuttuja	Maa	Raja-arvo vesityyppi				Määrittämisrajavaatimus vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Alkaliteetti									
pH	DK	7-8							
	SF	6-9,5							
	N	8,0-8,5			6,5-9				
	S	7							
Sähkön- johtavuus (mS/m)	DK	>30							
	N				500				50
Väriluku (mg/l Pt)	DK	5	10			0,5	1(5)		
	SF	15				1,5			
	N	15				1,5			
	S	40				4			
Sameus (FTU)	DK	0,3				0,03			
	SF	1				0,1			
	N	1				0,1			
	S		2				0,2		
Kiintoaine (mg/l)	DK	i.m.	25				2,5		
	N				(20-50)				2-5
Kiintoaineen hehkutus- jäännös (mg/l)	N				(10-4000)				1-400
Haihdutus- jäännös (mg/l)	DK	1500				150			
Hehkutus- jäännös (mg/l)									

i.m. = ei mitattavissa

Ryhmä 2

Analyysimuuttuja	Maa	Raja-arvo Vesityyppi				Määrittäjävaatimus Vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
CH ₄ (mg/l)	DK	0							
Cl ₂ (mg/l)	DK				0,3				0,03
	N				0,1				0,01
	S				0,1				0,01
O ₂ (mg/l tai kyllästys- %)	DK	5	>30%	70%		0,5	(5%)		
	SF		60%						
	N	70%							
	S		70%						
H ₂ S (mg/l)	DK	0			2				0,2
	N				5				0,5
	S				5				0,5

Ryhmä 3

Analyysimuuttuja	Maa	Raja-arvo Vesityyppi				Määrittäjävaatimus Vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Ca ⁺⁺ (mmol/l)	N	0,9				0,09			
	S	2,5				0,25			
Mg ⁺⁺ (mmol/l)	DK	0,75				0,075			
	N	0,4			12,5	0,04			1,25
Ca ⁺⁺ +Mg ⁺⁺ (°dH)	DK	5				0,5			
Na ⁺ (mg/l)	DK	20				2			
	N				1500*				150
K ⁺ (mg/l)	DK	10				1			
	N				1500*				150
Cl ⁻ (mg/l)	DK	50	50			5	5(10)		
	SF	100	250			10	25		
	N	100			2500	10			
	S	300				30			250
F ⁻	DK	1,5	1,0			0,15	0,1 (0,05)		
	SF	1,5	1,5			0,15	0,15		
	N	1,5			10	0,15			1
	S	1,5				0,15			
SO ₄ ⁻⁻⁻ (mg/l)	DK	50	150			5	15(10)		
	SF		200				20		
	N	100			300	10			30
	S	200				20			

* natriumin ja kaliumin summa (Na⁺+K⁺)

Ryhmä 4

Analyysimuuttuja	Maa	Raja-arvo Vesityyppi				Määrittämisrajavaatimus Vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
N _{NH₃} (mg/l N)	DK	0,04	0,04		2	0,004	0,004 (0,008)		0,2
	SF	0,4	0,5			0,04	0,05		
	N	0,08			30	0,008			3
	S	0,5	0,1		30	0,05	0,01		3
N _{NO₂} (mg/l N)	DK	i.m.							
	SF	0,06	0,12			0,006	0,012		
	N	0,05			10	0,005			1
	S	0,01				0,001			
N _{NO₃} (mg/l N)	DK	6	6			0,6	0,6 (0,5)		
	SF	7	7			0,7	0,7		
	N	2,5			100	0,25			10
	S	8				0,8			
N _{Kjeldahl} (mg/l N)	DK	1	1			0,1	(0,1)		
N _{tot} (mg/l N)	N				(5-200)				0,5-20
P _{PO₄} (mg/l P)									
P _{tot} (mg/l P)	DK	i.m.	0,15		1	0,015 0,01			0,1
	SF				0,5-1,5				0,05- 0,15
	N				(0,5-20)				0,05-2

i.m. = ei mitattavissa

Analyysi- muuttuja	Maa	Raja-arvo Vesityyppi				Määritysrajavaatimus Vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Al (mg/l)	DK	0,05				0,005			
	SF	0,3				0,03			
	N	0,1			(10-30)	0,01			1-3
	S	0,15				0,015			
Ag (mg/l)	DK	10			50	1			5
	N	50			100(100)	5			10
	S	50			100	5			10
As (μ g/l)	DK	50	10		500	5	1(2)		50
	SF	50	50			5	5		
	N	10			1000	1			100
	S	200	100		1000	20	10		100
B (mg/l)	DK	1	1			0,1	0,1		
	N	0,3			10	0,03			1
Ba (μ g/l)	DK	100	100			10	10(20)		
	SF		1000				100		
	N				100				10
Cd (μ g/l)	DK	5	1			0,5	0,1(0,2)		
	SF	5	10			0,5	1		
	N	5			5-(100)	0,5			0,5-10
	S		10		5		1		0,5
Cr (μ g/l)	DK	50	50		200	5	5(10)		20
	SF	50	50			5	5		
	N	50*			100* (1000)- 2000	5			10-200
	S		20		0-1000	5			100
Co (μ g/l)	N				1000				100
Cu (μ g/l)	DK	100	20		100	10	2(5)		10
	SF	300	500		1000**	30	50		100
	N	50			1000(1000)	5			100
	S	50	20		200	5	2		20
Fe (mg/l)	DK	0,05	0,1			0,005	0,01(0,02)		
	SF	0,3	2***			0,03	0,2		
	N	0,3			(5)-50	0,02			0,5-5
	S	0,4	0,2			0,04	0,02		
Hg (μ g/l)	DK	1	0,5			0,1	0,05 (0,1)		
	SF	2	5			0,2	0,5		
	N	0,5			2 (5-100)	0,05			0,2-10
	S		5		2		0,5		0,2
Mn (mg/l)	DK	0,02	0,05			0,002	0,005 (0,01)		
	SF	0,1	0,5			0,01	0,05		
	N	0,1			(5)-10	0,01			0,5-1
	S	0,1	0,05			0,01	0,005		
Ni (μ g/l)	DK	50			200	5			20
	N				1000(5000)				100-500
	S		100		50		10		5
Pb (μ g/l)	DK	50	50		100	5	5(10)		10
	SF	50	50		200	5	5		20
	N	50			1000(1000)	5			100
Sb (μ g/l)	DK	10					1		
Se (μ g/l)	DK	10	10			1	1(5)		
	SF		10				1		
	N	10			1000	1			100
	S	50	10			5	1		
Zn (mg/l)	DK	0,1	0,5		0,5	0,01	0,05(0,01)		0,05
	SF	1	1,5		3-5**	0,1	0,15		0,3-0,5
	N	0,3			2-11	0,03			0,2-0,3
	S	1	0,1		0,5	0,1	0,01		0,05

* = Cr(VI), ** = metallien pentaksidit ja heksaksidit, *** = Pb

Ryhmä 6

Analyysi- muuttuja	Maa	Raja-arvo Vesityyppi				Määrittämisrajavaatimus Vesityyppi			
		1	2	3	4	1	2	3	4
COD _{Cr} (mg/l O ₂)	DK N				1000- 15000		(15)		100- 1500
COD _{Mn} (mg/l O ₂)	DK	1,5				0,15			
	SF	3,8	20			0,38	2		
	N	3,8				0,38			
	S	10				1			
BOD (mg/l O ₂)	DK		3		20		0,3 (2)		2
	SF		4		20-25		0,4		2-2,5
	N				10- 10000				1-1000
	S		1				0,1		

L I I T E 3.

KATSAUS ERI ANALYYSIMUUTTUJEN MÄÄRITYKSISSÄ YLEISESTI KÄYTETTYIHIN
MENETELMIIN

Vain standardeina olevat menetelmät on otettu mukaan.

Metallien yhteydessä oleva lyhenne AAS tarkoittaa atomiabsorptio-
spektrofotometriaa.

Ryhmä 1.

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
Alkaliteetti/Asiditeetti	DS 235 SFS 3005 NS 4754 SS 028139	1, 2, 4,	0,02-4 mmol/l H^+ tai OH^-
pH	DS 287 SFS 3021 NS 4720 SS 028122	1, 2, 3, 4	
Sähkönjohtavuus	DS 288 SFS 3022 NS 4721 SS 028123	1, 2, 4	
Väriluku	DS 289 SFS 3023 NS 4722 SS 028124	1, 2, 3	0-70 mg/l Pt
Sameus	DS 290 SFS 3024 NS 4723 SS 028125	1, 2, 3, 4	0,02-1000 F.T.U.
Kiintoaine	DS 276 SFS 3037 NS 4733 SS 028112	1, 2, 3, 4	> 5 mg/l
Karkeat aineet	NS 4760 SS 028138	4	> 5 mg/l
Kiintoaineen hehkutusjäännös	DS/R 243 SFS 3037 NS 4733 SS 018112	1, 2, 3, 4	> 5 mg/l
Karkeiden aineiden hehkutusjäännös	NS 4760 SS 028138	4	> 5 mg/l
Haihdutusjäännös	DS 204 SFS 3008 NS 4764 SS 028113	1, 2, 3, 4	>0,02 g/l
Hehkutusjäännös	DS 204 SFS 3008 NS 4764 SS 028113	1, 2, 3, 4	>0,02 g/l

Ryhmä 2

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
CH ₄			
Cl ₂	DS/F 282 SFS 3004* NS 4731 SS 028172	1, 2, 3, 4	0,03-3 mg/l Cl
Cl ₂	DS/F 283 SFS 3041* NS 4729 SS 028172	1, 2, 3, 4	0,03-3 mg/l Cl
O ₂	DS 277 SFS 3040 NS 4734 SS 028114	1, 2, 3, 4	>0,1 mg/l O ₂
H ₂ S	DS 278 SFS 3038 NS 4735 SS 028115	1, 2, 3	0,2-2 mg/l H ₂ S
H ₂ S	DS 280 SFS 3042 NS 4737 SS 028117	1, 2, 3, 4	0,2-2 mg/l H ₂ S

* valmistuu 1985

Ryhmä 3

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
Ca ⁺⁺ (katso myös metallit)	DS 248 SFS 3001 NS 4726 SS 028119	1, 2	0,05-4 mmol/l Ca
Mg ⁺⁺ (Katso Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ ja Ca ⁺⁺) (katso myös kohtaa metallit)			
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ (katso myös kohtaa metallit)	DS 250 SFS 3003 NS 4728 SS 028121	1, 2	0,05-4 mmol/l
Na ⁺ (katso myös kohtaa metallit)			
K ⁺ (katso myös kohtaa metallit)			
Cl ⁻	DS 249 SFS 3002 NS 4727 SS 028120	1, 2, 3	10-250 mg/l Cl
Cl ⁻	DS 239 SFS 3006 NS 4756 SS 028136	1, 2, 3, 4	1-100 mg/l Cl
F ⁻	DS 218 SFS 3027 NS 4749 SS 028135	1, 2	0,1-2 mg/l F (aina pitoisuuteen 1000 mg/l F)
SO ₄ ⁻⁻	DS 252	1, 2	20-250 mg/l SO ₄
SO ₄ ⁻⁻	DS 251	1, 2	5-150 mg/l SO ₄

Kytymä 4

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
N_{NH_3}	DS 241	4	>1 mg/l N
N_{NH_3}	DS 224 SFS 3032 NS 4796 SS 028154	1, 2, 3, 4	1-1200 μ g/l N
N_{NO_2}	DS 222 SFS 3029 NS 4744 SS 028132	1, 2, 3, 4	1-500 μ g/l N
$N_{NO_2} + N_{NO_3}$	DS 230	1, 2, 3, 4	>1 mg/l N
$N_{NO_2} + N_{NO_3}$	DS 223 SFS 3030 * NS 4745 SS 028133	1, 2, 3, 4	5-500 μ g/l N
N_{tot}	DS 221 SFS 3031 * NS 4743 SS 028131	1, 2, 3, 4	10-1200 μ g/l N
$N_{Kjeldahl}$	DS 242	1, 2, 3, 4	>2 mg/l N
P_{PO_4}	DS 291 SFS 3025 * NS 4724 SS 028126	1, 2, 3, 4	2-800 μ g/l P
P_{tot}	DS 292 SFS 3026 * NS 4725 SS 028127	1, 2, 3, 4	2-800 μ g/l

* standardiehdotuksia

Ryhmä 5

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
Al Fotometrinen	DS 260 SFS 3043 NS 4747 SS 028141	1, 2, 3, 4	10-600 µg/l Al
Al AAS liekki	DS 262 SFS 3046 NS 4772 SS 028151	1, 2, 3, 4	5-100 mg/l Al
Ca, Mg AAS liekki	DS 238 SFS 3018 NS 4776 SS 028161	1, 2, 3, 4	0,1-10 mg/l Ca 0,001-1 mg/l Mg
K, Na AAS liekki	DS 258 SFS 3017 NS 4775 SS 028160	1, 2, 3, 4	0,01-2 mg/l K 0,002-1 mg/l Na
Fe Fotometria (katso myös alla)	DS 219 SFS 3028 NS 4741 SS 028129	1, 2, 3, 4	5-1500 µg/l Fe
Mn Fotometrinen	DS 220 SFS 3033 NS 4742 SS 028130	1, 2, 3, 4	5-1000 µg/l Mn
Mn AAS liekki	DS 264 SFS 3048 NS 4774 SS 028157	1, 2, 3, 4	0,1-10 mg/l Mn
Metallit AAS liekki	DS 259 SFS 3044 NS 4770 SS 028150	1, 2, 3, 4	
Metallit Uuttaminen	DS/R 261 SFS 3045 NS 4771 SS 028149	1, 2, 3, 4	
Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn AAS liekki	DS 263 SFS 3047 NS 4773 SS 028152	1, 2, 3, 4	0,05-2 mg/l Cd 0,5-10 mg/l Co 0,2-10 mg/l Cu 0,3-10 mg/l Fe 0,3-10 mg/l Ni 1-20 mg/l Pb 0,05-2 mg/l Zn
Cr	SS 028173	1, 2, 3, 4	
Cr (IV)	SS 028174	1, 2, 3, 4	
Hg	SS 028175	1, 2, 3, 4	

Ryhmä 6

Analyysimuuttuja	Menetelmäviittaus	Käyttökelpoinen seuraaville vesityypeille (1, 2, 3, 4)	Ohjeessa suositeltu käyttöalue
COD _{Cr}	DS 217 SFS 3020 NS 4748 SS 028142	(1, 2, 3) 4	10-700 mg/l O ₂
COD _{Mn}	DS 275 SFS 3036 NS 4727 SS 028111	1,2	1-10 mg/l O ₂
BOD	DS 254 SFS 3019 NS 4749 SS 028143	(1) 2 (3) 4	>2 mg/l O ₂

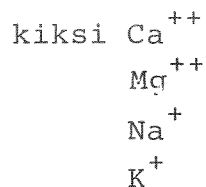
LIITE 4

KATSAUS KEMIKAALIEIHIN, JOTKA OVAT TARKOITUKSENMUKAISIA VALMISTELTAESSA SYNTEETTISIÄ KONTROLLILIUOKSIA JA KÄYTETTÄESSÄ TUNNETTUJA LISÄYKSIÄ NÄYTTEISIIN.

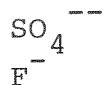
Jäljempänä olevissa taulukoissa on ehdotuksia sisäisessä laadun-
tarkkailussa käytettävistä standardiaineista, perusliuoksista
ja kontrolliliuosten konsentraatioista.

Kuten kohdassa 4.2.2 esitettiin, tulee kontrolliliuosten konsentraatio päättää luonnollisten näytteiden konsentraatioiden perusteella ja mikäli mahdollista valita se menetelmän käyttöalueen äärialueilta. Lisättäessä standardia tulisi konsentraatiomuutoksen olla noin 10 % (mahdollisesti suurempi).

Alussa on parasta valmistaa kullekin standardiaineelle yksi kontrolliliuos. Kun kokemusta on saatu, saattaa olla järkevää sekoittaa useita standardiaineita samaan kontrolliliuokseen, esimerkiksi

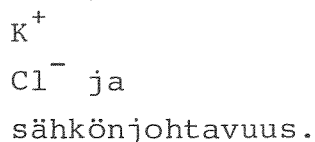


tai



Laboratorion omasta käytännöstä ja näytteistä riippuu, miten tämä parhaiten käytännössä tapahtuu.

Voi myös olla tarkoituksenmukaista käyttää samaa kontrolliliuosta useaan eri tarkoitukseen. Esimerkiksi KCl-kontrolliliuosta voidaan käyttää seuraavissa määrityksissä:



On siis olemassa useita mahdollisuuksia rationalisoida sisäistä laaduntarkkailua, jotta siihen käytettyä työaikaa voitaisiin vähentää.

Seuraavissa taulukoissa, joissa esitetään mm. standardiaineen esikäsittely, tarkoittaa

T kuivatusta ja

h aikaa tunteina.

Jos kontrolliliuoksen pysyvyydestä ei ole tietoja, täytyy kontrolliliuos valmistaa vastaavasta (pysyvästä) perusliuoksesta määrityksen yhteydessä.

Ryhmä 1

Analyysimuuttuja	Standardi aine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (mahd. kestäväointi)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
Alkaliteetti	Na_2CO_3	T: 270-300°C, 2 h	2,120 g/l CO_2 -vapaa H_2O ~20 mmol	0,02 mmol/l 2,0 mmol/l
pH	KH_2PO_4 $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$		3,3900 g KH_2PO_4 4,4498 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2\text{H}_2\text{O}/\text{l}$ pH ~ 6,87	pH 6,87 Perusliuosta laimennetaan suhteuttaen näytteen ioni- vahvuuteen.
Sähkön- johtavuus	KCl	T: 105°C, 2 h	7,4560 g/l ~0,100 mmol/l	0,01 mmol/l 141,3 mS/m (25°C)
Väriluku	K_2PtCl_6		2,492 g K_2PtCl_6 2,00 g $\text{CoCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$ 200 ml väk. HCl/l ~100 mg/l Pt	2 mg/l Pt 20 mg/l Pt
Sameus	Formaattiini		400 F.T.U. (Ks. menetelmäohje)	2 F.T.U.
Kiintoaine	Light kaolin BP	T: 105°C, 2 h	25,00 g/l	50 mg/l
Kiintoaineen hehkutusjäännös (ks. hehkutus- jäännös)				
Haihdutus- jäännös	$\text{NaCl} +$ (sakkaroozi)	T: 105°C, 24 h	5,000 g $\text{NaCl} +$ 5,000 g sakkaroozi 1 ml CHCl_3/l	50 mg/l
Hehkutus- jäännös	Sakkaroozi		~10 g/l haihd.j. ja 5 g/l hehk.j.	25 mg/l

Ryhmä 2

Analyysimuuttuja	Standardi aine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (mahd. kestäväointi)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
CH_4	CH_4		CH_4 painesäiliöstä	
Cl_2	NaOCl		Kaupallinen NaOCl - liuos	0,5 mg/l Cl_2 3,0 mg/l Cl_2
O_2	O_2		Paineilma	Kyllästetty 25°C:ssa
H_2S	$\text{Na}_2\text{S}, 9\text{H}_2\text{O}$		7,50 g/l ~ 1 g/l S^{--}	1 mg/l S^{--} 10 mg/l S^{--}

Ryhmä 3

Analyysimuuttuja	Standardiaine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (Mahd. kestävänti)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
Ca ⁺⁺	CaCl ₂ ·2H ₂ O		0,3668 g + 5 ml väk. HNO ₃ */l ~100 mg/l Ca	0,5 mg/l Ca 5,0 mg/l Ca 100 mg/l Ca
Mg ⁺⁺	MgSO ₄ ·7H ₂ O		1,014+5 ml väk. HNO ₃ */l ~100 mg/l Mg	0,2 mg/l Mg 1,0 mg/l Mg
Na ⁺	NaCl	T: 105°C, 2 h	0,2542 g/l ~100 mg/l Na	0,2 mg/l Na 1,0 mg/l Na
K ⁺	KCl	T: 105°C, 2 h	0,1907 g/l ~100 mg/l K	0,2 mg/l K 2,0 mg/l K
Cl ⁻	NaCl	T: 105°C, 2 h	1,648 g/l ~1000 mg/l Cl	1,0 mg/l Cl 25 mg/l Cl 100 mg/l Cl
F ⁻	NaF		0,2210 g/l ~1000 mg/l F	0,4 mg/l F 2,0 mg/l F
SO ⁼⁼	Na ₂ SO ₄	T: 105°C, 2 h	1,1826 g/l ~800 mg/l SO ₄	32 mg/l SO ₄

* HNO₃ vain AAS-mittauksessa

Ryhmä 4

Analyysimuuttuja	Standardiaine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (Mahd. kestävänti)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
N _{NH₃}	N _{NH₄} Cl	T: 105°C, 2 h	3,819 g + 1 ml CHCl ₃ /l ~1000 mg/l N	0,05 mg/l N 1,00 mg/l N 5 mg/l N 25 mg/l N
N _{NO₃}	KNO ₃	T: 105°C, 2 h	7,230 g + 10 ml 4 M H ₂ SO ₄ /l ~1002 mg/l N	0,05 mg/l N 1,00 mg/l N
N _{NO₂}	NaNO ₂	T: 105°C, 2 h	4,930 g + 1 ml CHCl ₃ /l ~1000 mg/l N	0,05 mg/l N 1,00 mg/l N
N _{tot} ja N _{Kjeldahl}	Glysiini	T: 105°C, 2 h	5,360 g + 10 ml 4 M H ₂ SO ₄ /l ~1000 mg/l N	0,05 mg/l N 1,00 mg/l N 20 mg/l N
P _{PO₄}	KH ₂ PO ₄	T: 105°C, 2 h	8,780 g + 10 ml 4 M H ₂ SO ₄ /l ~2000 mg/l P	0,025 mg/l P 0,5 mg/l P
P _{tot}	Glysero- fosfaatti 2 Na, 5H ₂ O		9,883 g + 10 ml 4 M H ₂ SO ₄ /l ~1000 mg/l P	0,025 mg/l P 0,5 mg/l P

Ryhmä 5

Analyysimuuttuja	Standardiaine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (Mahd. kestäväointi)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
Metallit	Kaupalliset standardireagenssit	Muutoin ks. kohta 4.2.2		

Ryhmä 6

Analyysimuuttuja	Standardiaine	Standardiaineen esikäsittely	Perusliuos (Mahd. kestäväointi)	Kontrolliliuoksen konsentraatio
COD _{Cr}	Kaliumvetyftalaatti tai kuten BOD-määrityksessä		425,1 mg/l ~ 500 mg/l O ₂	50 mg/l O ₂
COD _{Mn}	Salisyylihappo		400 mg/l	1,6 mg/l ~ 2,33* mg/l O ₂ teoreettinen arvo 2,59 mg/l O ₂
BOD	Glukoosi-glutamiinihappo		1,50 g glukoosi + 1,50 g glutamiinihappo/l	15 mg glukoosi + 15 mg glutamiinihappo/l ~ 21,8** mg/l O ₂ teoreettinen arvo 30,7 mg/l O ₂ <hr/> 150 mg glukoosi + 150 mg glutamiinihappo/l ~ 218** mg/l O ₂ teoreettinen arvo 307 mg/l O ₂

* Kokemusperäinen tulos (90 % napetus)

** Kokemusperäinen tulos BOD:lle

LIITE 5VALVONTAKORTTEJA, \bar{X} -KORTTI JA R-KORTTI

Seuraavassa esitetään ehdotuksia tarkkailulomakkeille, joita on tarkoituksenmukaista käyttää sisäisessä laaduntarkkailussa. Valvontakorttien laatiminen analysoinnin laadulle asetettujen vaatimusten perusteella on esitetty \bar{X} -korteille ja R-korteille.

Yksittäisen määrittelyn keskihajonnalle, s , esitettyä vaatimusta käytetään suoraan \bar{X} -korteissa, joissa kontrollirajat määräytyvät kertomalla keskihajonta tekijällä $\frac{2}{\sqrt{n}}$ ja/tai $\frac{3}{\sqrt{n}}$. Kontrollitulokseen sisältyvien yksittäisten määritysten luku on n . Keskiarvina käytetään keskiarvoa tai oikeata arvoa. R-kortissa voidaan keskimääräisen vaihteluvälin vaatimus, \bar{R} , laskea keskihajonnasta, s , sillä $\bar{R} = 1,128 \cdot s$ ja ylempi kontrolliraja $3,267 \cdot \bar{R}$, kun $n = 2$.

Laadittaessa \bar{D} -kortti (tai R-kortti kontrollityypissä III-standardin takaisinsaanto) oletetaan, että keskihajonta on sama näytteelle ja toisaalta näytteelle, johon on lisätty tunnettu määrä standardia. Kun lasketaan erotus, on erotuksen keskihajonta seuraava:

$$s_{\text{dif}} = \sqrt{s^2 + s^2} = \sqrt{2s^2} = \sqrt{2} \cdot s$$

$\frac{2}{\sqrt{n}}$ ja/tai $\frac{3}{\sqrt{n}}$ kertaa $\sqrt{2} \cdot s$ määrää rajat kontrollikortissa.

Keskiarvina käytetään keskimääräistä saantoa tai tunnettua lisäystä.

Laadittaessa r-korttia käytetään keskihajonnalle, s , asetettua vaatimusta suhteessa mitattuun arvoon ($\frac{s}{\bar{x}}$) eli toisin sanoen vaihtelukerrointa, CV (suhteellinen keskihajonta).

Tarkkuudelle mahdollisesti asetetun vaatimuksen toteutumista tutkitaan analysoimalla kontrollityyppien I (kontrolliliuos) ja III (luonnolliseen näytteeseen lisätty standardi) \bar{X} -kortteja. Tästä on esimerkkejä liitteessä 7.

Kontrollityyppiä IV (nollanäyte) käytettäessä arvioidaan mahdollisen määritysrajavaatimuksen toteutumista analysoimalla sopiva määrä nollanäytteiden analyysituloksia. Liitteessä 7 on esitetty, miten tämä tapahtuu.

Mikäli käytetään WRC:n yleisiä ohjeita, käytetään määritysvaatimuksena arvoa 0,1 kertaa "raja-arvo".

Vaatimuksena keskihajonnalle käytetään laskettaessa arvoa $0,05 \cdot$
mitattu arvo (esim. kontrolliliuokselle) tai arvoa $0,25 \cdot$ määri-
tysrajavaatimus riippuen siitä kumpi edellä olevista on suurempi.

TARKKAILULOMAKE

NÄYTETYYPIT:

- I Syntettinen kontrolliliuos
II Pysyvä luonnonnäyte
IV Nollanäyte
V "Pysymätön" luonnonnäyte (rajoitettu pysyvyys)

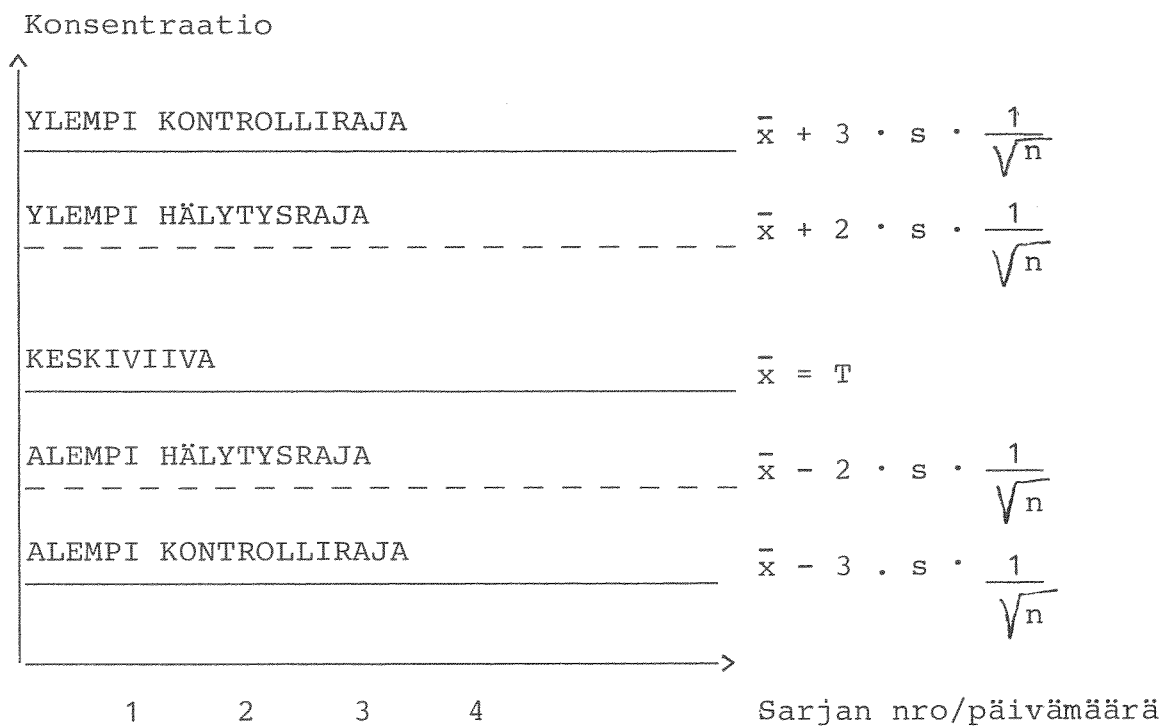
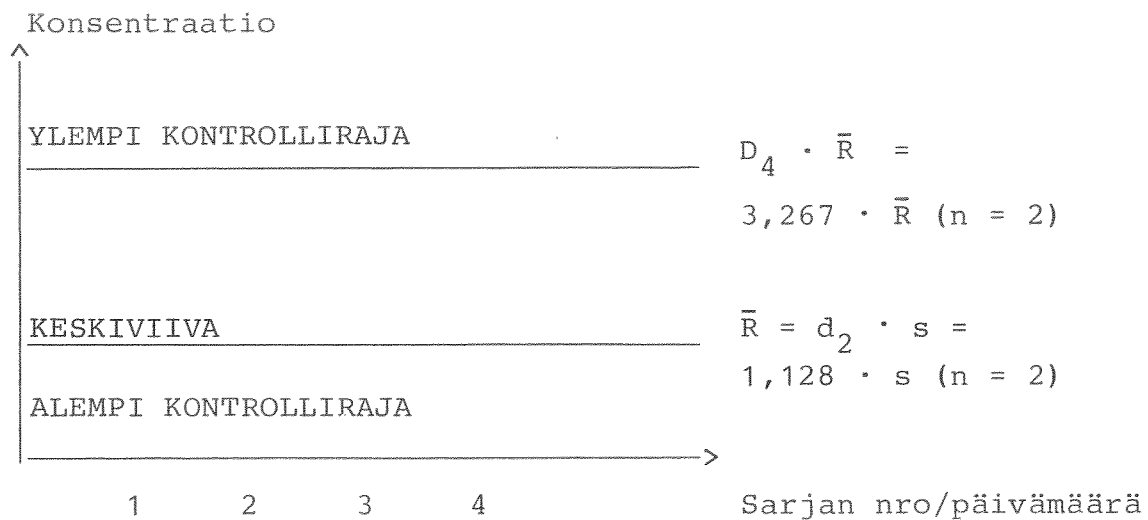
ANALYYSIMUUTTUJA:

[illegible]

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2}$$

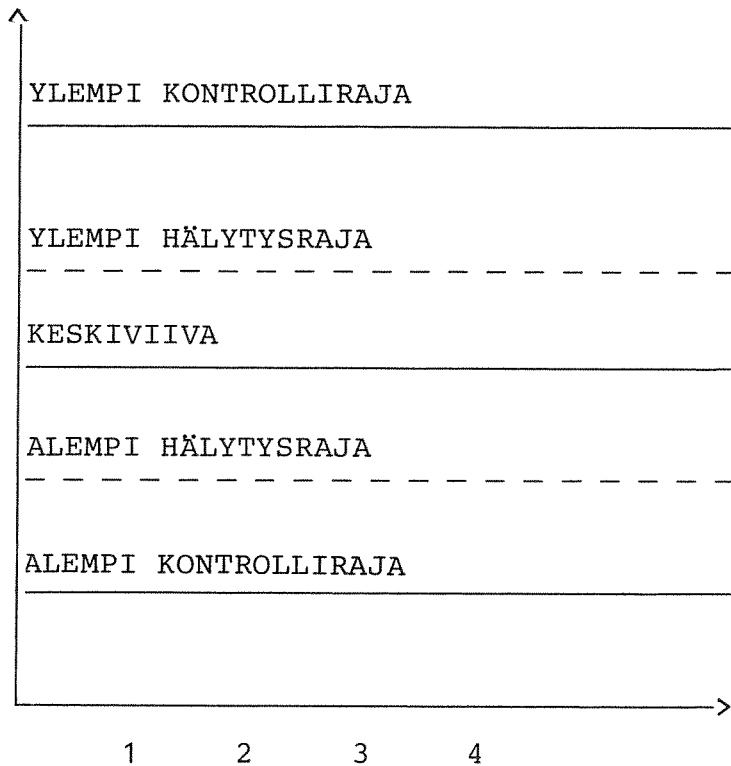
$$R = |x_1 - x_2|$$

$$r\% = 100 \cdot R \cdot \frac{1}{\bar{x}}$$

X-KORTTIR-KORTTI

D-KORTTI

Konsentraatio



$$\bar{D} + 3 \cdot \sqrt{2} \cdot s \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} =$$

$$\bar{D} + 3 \cdot s_{\text{dif}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$$

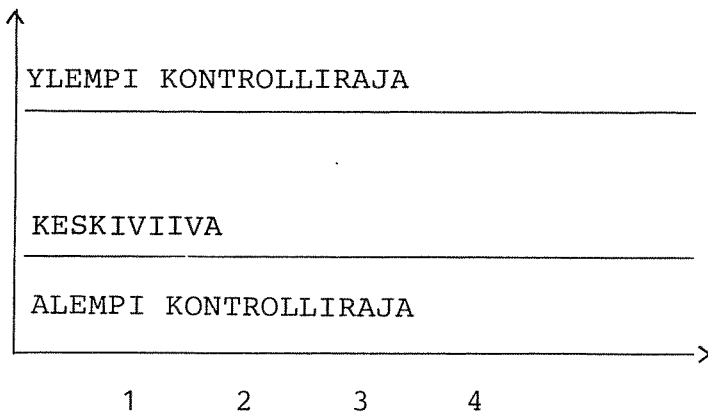
$$\bar{D} = T$$

$$\bar{D} - 3 \cdot \sqrt{2} \cdot s \cdot \frac{1}{\sqrt{n}} =$$

$$\bar{D} - 3 \cdot s_{\text{dif}} \cdot \frac{1}{\sqrt{n}}$$

r-KORTTI

Konsentraatio



$$D_4 \cdot \bar{r} = 3,267 \cdot \bar{r}$$

$$\bar{r}^*$$

$$* : \bar{r} = \frac{d_2 \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100 \% = \frac{1,128 \cdot s}{\bar{x}} \cdot 100 \%$$

LIITE 6.

EHDOTUS ERI ANALYYSIMUTTUJIEI SISÄISEI LAADUNVALVONNAN TOTEUTTAMISEKSI

Jäljempänä olevissa taulukoissa on ehdotuksia yksittäisten analyysimuuttujien sisäisen laaduntarkkailun toteuttamiseksi. Taulukoissa on käytetty seuraavia merkintöjä näytetyypeille:

- I Synteettinen kontrolliliuos
- II Pysyvä luonnonnäyte
- III Luonnonnäytteeseen lisätyn standardin takaisinsaanto
- IV Nollanäyte
- V "Pysymätön" luonnonnäyte (rajoitettu pysyvyys).

"Suhteellisena keskihajontana" on esitetty kansainvälisissä interkalibroinneissa todettu keskihajonta mitatun arvon x funktiona.

Jos arvo on suurempi kuin 0,05, tämä on osoituksena siitä, ettei WRC:n yleinen toistettavuusvaatimus (sallittu satunnaisvirhe) ole aina toteutunut. Tämä on merkitty tähdellä (*).

Määritysrajavaatimukset on esitetty liitteen 2 mukaisesti.

Mikäli interkalibrointitutkimukset viittaavat siihen, ettei määritysrajavaatimusta voida tai käytännössä on vaikea toteuttaa, on arvo merkitty tähdellä (*). Huomautettakoon, ettei kaikille muuttujille ole suoritettu interkalibrointeja, joiden perusteella olisi mahdollista arvioida, voidaanko määritysrajavaatimusta täyttää. Niissä tapauksissa, joissa satunnaisvirhe- ja/tai määritysrajavaatimusta ei voida täyttää, on tarkoituksenmukaista käyttää tilastollisin perustein laadittua valvontakorttia.

On luonnollisesti olennaista, että eri muuttujia määritettäessä menetelmä ja/tai laitteisto on huolellisesti valittu. Esimerkiksi useille metalleille pätee, että määritysrajavaatimus voidaan täyttää vain, mikäli atomiabsorptiospektrofotometri on varustettu grafiittiuunilla.

Ryhmä 1

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinneissa rekisteröity suhteellinen keski- hajonta	Määrittäysraja- vaatimus
Alkaliteetti	I I	0,04	
pH	I I V		
Sähkönjohtavuus	I I	0,06 *	50 mS/m
Väriluku	I I, IV	0,3 *	0,5 *-4 mg/l Pt
Sameus	I I, IV V	0,10 *	0,03 *-0,2 F.T.U.
Kiintoaine	I I V	0,06 *	2-5 mg/l
Kiintoaineen hehkutusjäännös	V		1-400 mg/l
Haihutusjäännös	I I	0,11 *	150 mg/l
Hehkutusjäännös			

Ryhmä 2

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinneissa rekisteröity suhteellinen keskihajonta	Määrittäysraja- vaatimus
CH ₄	I		
Cl ₂	I		0,01-0,03 mg/l
O ₂	I		0,5 mg/l ja 5 %
H ₂ S	I		0,2-0,5 mg/l

Ryhmä 3

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinnissa rekisteröity suhteellinen keski- hajonta	Määrittäysraja- vaatimus
Ca ⁺⁺	I I, IV		0,09-0,25 mmol/l
Mg ⁺⁺	I I, IV		0,04-3 mmol/l
Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺	I I, IV	0,06 *	0,5 °dH
Na ⁺	III IV II	0,07 *	2-150 mg/l
K ⁺	III IV II	0,08 *	1-150 mg/l
Cl ⁻	I I, IV	0,03	5-250 mg/l
F ⁻	I I, IV	0,05	0,05 * - 1 mg/l
SO ₄ ⁻⁻	I I, IV	0,09	5-30 mg/l

Ryhmä 4

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinnissa rekisteröity suhteellinen keski- hajonta	Määrittäysraja- vaatimus
N _{NH₃}	I I, IV	0,08 *	0,004 * -3 mg/l N
N _{NO₂}	I I, IV		0,001 * - 1 mg/l N
N _{NO₃}	I I, IV	0,08 *	0,25-10 mg/l N
N _{NO₂} + N _{NO₃}	I I, IV	0,08 *	
N _{tot}	I I, IV	0,11 *	0,5-20 mg/l N
P _{PO₄}	I I, IV	0,04	
P _{tot}	I I, IV	0,04	0,01 * -2 mg/l P

Ryhmä 5

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinnissa rekisteröity suhteellinen keski- hajonta	Määrittäysraja- vaatimus
Metallit	III III, IV II		
Al	III III, IV II		0,005-3 mg/l
Ag	III III, IV II		1-10 µg/l
As	III III, IV II		1-100 µg/l
B	III III, IV II		0,03-1 mg/l
Ba	III III, IV II		10-100 mg/l
Cd	III III, IV II	0,07 *	0,1-10 µg/l
Cr	III III, IV II	0,10 *	5-200 µg/l
Co	III III, IV II		100 µg/l
Cu	III III, IV II	0,07 *	2-100 µg/l
Fe	III III, IV II	0,09 *	0,005-5 mg/l
Hg	III III, IV II	0,15 *	0,05*-10 µg/l
Mn	III III, IV II	0,07 *	0,002-1 mg/l
Ni	III III, IV II	0,07 *	5-500 µg/l
Pb	III III, IV II	0,05	5-100 µg/l
Sb	III III, IV II		1 µg/l
Se	III III, IV II		1-100 µg/l
Zn	III III, IV II	0,05	0,01-0,5 mg/l

Ryhmä 6

Analyysimuuttuja	Näytetyyppi X-kortti D-kortti R-kortti r-kortti	Interkalibroinnissa rekisteröity suhteellinen keski- hajonta	Määrittäysraja- vaatimus
COD _{Cr}	I I, IV	0,03	15* -1500 mg/l O ₂
COD _{Mn}	I I, IV V	0,09 *	0,1* -2 mg/l O ₂
BOD	I I, IV	0,14 *	0,1* -1000 mg/l O ₂

LIITE 7

ESIMERKKEJÄ SISÄISESTÄ LAADUNVALVONNASTA JA NÄIDEN ESIMERKKIEN ANALY-
SOINTIA

Esimerkeissä käytetyt tilastolliset taulukot ovat liitteessä 9.

ESIMERKKI 1SYNTEETTINEN KONTROLLILILIUOSVeden COD_{Cr}

Synteettinen kontrollililiuos: 425,1 mg kaliumvetyftalaattia,

COD_{teor.} 500 mg/l O₂

Tarkkailuohjelma: Kontrollililiuoksen rinnakkaismääritykset
jokaisen analysointisarjan yhteydessä.

Analyysi- sarja	Tulokset		\bar{x}	R
	x ₁	x ₂	mg/l O ₂	mg/l O ₂
1	503	518	510,5*	15
2	499	494	496,5	5
3	527	493	510,0	34*
4	488	504	496,0	16
5	492	500	496,0	8
6	495	495	495,0	0
7	495	480	487,5	15
8	496	490	493,0	6
9	497	496	496,5	1
10	490	488	489,0	2
11	506	509	507,5*	3
12	482	488	485,0	6
13	468	462	465,0*	6
14	488	487	487,5	1
15	510	506	508,0*	4

\bar{x} = tulosten keskiarvo

R = vaihteluväli = havaintojen erotus

* = ilmoittaa käsittelyssä poistetun tuloksen

SATUNNAISVIRHEEN VALVONTA

Vaihteluväliä, R , voidaan pitää satunnaisvirhettä kuvaavana tekijänä, sillä se on verrannollinen keskihajontaan. Kun arvioidaan, onko vaihtelua kuvaava kontrollimuuttuja ollut tilastollisessa valvonnassa, on yksinkertaisinta nojautua R :n valvontakorttiin. Tätä tapaa esitellään seuraavassa:

Ensin lasketaan 15 analyysisarjan vaihteluvälien keskiarvo:

$$\bar{R} = \frac{1}{15}(R_1 + \dots + R_{15}) = 8,1$$

Seuraavaksi lasketaan alempi (AKR_R) ja ylempi (YKR_R) kontrolliraja R -kortissa:

$$AKR_R = D_3 \cdot \bar{R}$$

$$YKR_R = D_4 \cdot \bar{R}$$

D_3 :n ja D_4 :n arvot ovat liitteessä 9 taulukossa 3 (0; 3,267), sillä analyysisarjassa rinnakkaismääritysten luku, n , on 2.

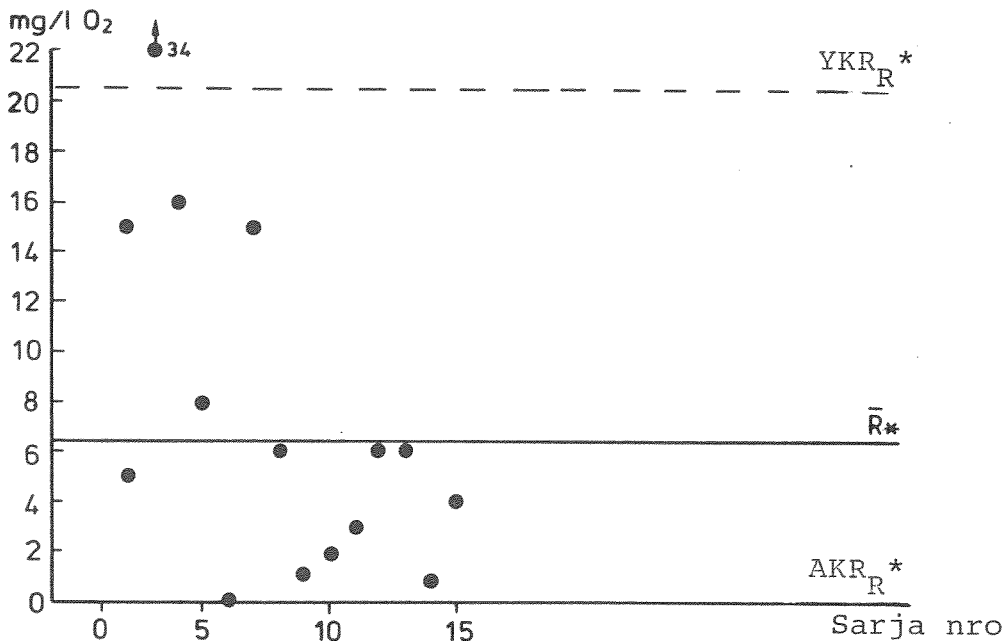
Tällöin saadaan $(AKR_R, YKR_R) = (0; 26,6)$.

Tulos- ja laskentalomakkeesta voidaan havaita, että vain analyysisarja 3 on kontrollirajojen ulkopuolella. Tällä perusteella ei kuitenkaan voida sanoa, että muuttuja on ollut tilastollisen valvonnan ulkopuolella. Analyysisarjan 3 tulokset jätetään pois ja lasketaan uusi vaihteluväli \bar{R}^* :

$$\bar{R}^* = \frac{1}{14} (R_1 + R_2 + R_4 + \dots + R_{15}) = 6,3$$

$$(YKR_R^* \quad AKR_R^*) = (0; 20,5).$$

Kaikki jäljellä olevat arvot ovat kontrollivälin sisäpuolella. R -kortti, jossa on edellä esitetyt rajat, voidaan siis laatia, (kuva 1). Sarjoista 1-15 olevat tulokset on merkitty kuvaa 1.



Kuva 1. R-kortti: COD_{Cr} - Synteettinen kontrollililiuos

SYSTEMAATTISEN VIRHEEN VALVONTA

R-korttia laadittaessa suoritettujen laskelmien tuloksia käytetään kahden kontrollianalyysin keskiarvolle tehtävän kontrollikortin laadinnassa. Tuloksia analyysisarjasta 3 ei oteta mukaan laskelmiin, koska niissä on liian suuri vaihteluväli. Aluksi lasketaan keskiarvo:

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{14} (\bar{x}_1 + \bar{x}_2 + \bar{x}_4 + \bar{x}_5 + \bar{x}_6 + \dots + \bar{x}_{15}) = 493,8$$

Koska R ja s ovat toisistaan riippuvaisia ei ole välttämätöntä laskea s kontrollirajojen määrittämiseksi. Nämä voidaan laskea seuraavasti, sillä $A_2 = \frac{3}{d_2 \sqrt{n}}$ on taulukoitu:

$$AKR_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} - A_2 \bar{R}^*$$

$$YKR_{\bar{x}} = \bar{\bar{x}} + A_2 \bar{R}^*$$

Taulukosta 3 saadaan, että A_2 on 1,88 ja kontrollirajat ovat siis

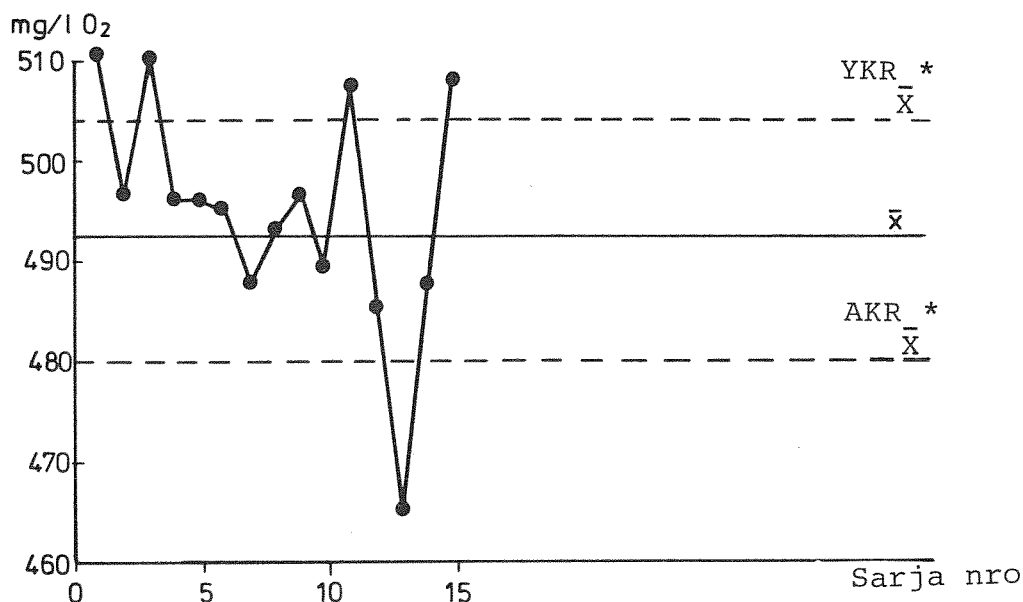
$$(AKR_{\bar{x}}, YKR_{\bar{x}}) = (482; 506)$$

Tämän perusteella joudutaan tulokset sarjoista 1, 11, 13 ja 15 hylkäämään. Kun lasketaan uudelleen keskiarvo ja kontrollirajat saadaan:

$$\bar{\bar{X}}^* = 492,2 \text{ ja}$$

$$(\text{AKR}_{\bar{X}}^*, \text{YKR}_{\bar{X}}^*) = 480; 504$$

Kaikki arvot ovat näiden rajojen sisäpuolella ja niitä voidaan käyttää \bar{X} -kortin laadinnassa (kuva 2). Tulokset sarjoista 1-15 on merkitty kuvaa 2.



Kuva 2. \bar{X} -kortti: COD_{Cr} - Synteettinen kontrolliliuos

TULOSTEN SATUNNAISUUDEN VALVONTA

Tilastollisia periaatteita voidaan käyttää tulosten analysoinnin pohjana vain, jos muutokset lukujonossa ovat satunnaisia. Tätä olettamusta voidaan tutkia järjestystestien (run tests) avulla. Käsitteellä toistos (run) tarkoitetaan niitä määrätyn ominaisuuden suhteen samanlaisia pisteitä (tai lukuja), jotka tulevat peräkkäin.

On tarkoituksenmukaista tarkastella kahta toistotyyppiä, jotka on määritelty ottaen huomioon seuraavat kaksi ominaisuutta:

- a) sijainnin suhde valvontakortin keskiviivaan ja
 - b) tuloksen suureneminen/pieneneminen suhteessa viimeiseen havaintoon.
- a) Havaitaan, että kuvassa 2 on 10 pistettä keskiviivan yläpuolella ja 5 pistettä sen alla.

Keskiviivan yläpuolella on toistojen määrä:

toistoja, joissa 1 havainto	2
toistoja, joissa 2 havaintoa	1
toistoja, joissa 6 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	4

Keskiviivan alapuolella on toistojen määrä

toistoja, joissa 1 havainto	2
toistoja, joissa 3 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	3

Toistojen kokonaismäärä on siis $4 + 3 = 7$

Liitteessä 9, taulukko 4, saadaan $r:n$ arvolle 5 (pisteiden luku keskiviivan toisella puolella) ja $s:n$ arvolle 10 (pisteiden luku keskiviivan toisella puolella) alemmaksi raja-arvoksi toistojen kokonaismäärälle 5 (r on aina pienempi luku kuin s). Tällä tavalla ei ole osoitettavissa systemaattisuutta lukujonossa.

Pisin toisto aineistossa on kuuden havainnon toistuminen keskiviivan toisella puolella. Taulukosta 5 voidaan havaita, että todennäköisyys tällaiselle toistolle (15 analyysisarjaa) tai pitemmille on $n. 0,05$; toisin sanoen aineistossa on viitteitä systemaattisuudesta.

- b) Jos tarkastellaan toista ominaisuutta, havaitaan kuvasta 2 tulosten pienenemisiä 7, suurenemisiä 6 ja ei muutosta yhdessä tapauksessa.

Toistojen luku (pieneneminen) on

toistoja, joissa 1 havainto	3
toistoja, joissa 2 havaintoa	<u>2</u>
Yhteensä	5

Toistojen luku (suureneminen) on

toistoja, joissa 1 havainto	2
toistoja, joissa 2 havaintoa	<u>2</u>
Yhteensä	4

Toistojen kokonaismäärä on siis $4 + 5 = 9$.

$r = 6$ (suureneminen) ja $s = 7$ (pieneneminen), vastaa taulukossa 4 alarajaa 4 toistoa luotettavuustasolla 0,05. Tuloksissa ei siis ole viitteitä systemaattisuudesta. Kun pienin toisto on 2, ei myöskään tämä osoita systemaattisuutta (taulukko 6).

Y H T E E N V E T O A R V I O I N T I A

15 havainnosta täytyi kaikkiaan 4 jättää käsittelyn ulkopuolelle joko rinnakkaismääritysten liian suuren vaihtelun takia tai sillä perusteella, että rinnakkaisnäytteiden tulosten keskiarvo poikkesi liian paljon kaikkien tulosten keskiarvosta.

On vain heikkoa kokeellista näyttöä sille, että tulosjonossa on systemaattisuutta. Mahdollisesti tulostasossa on tapahtunut pienenemistä 6. analyysisarjan jälkeen (ks. kuva 2). Saatuja lukuja käytetään antamaan kuvaa COD-määrittelyn hapetusasteesta ja määrittelyn epävarmuudesta.

Keskihajonta arvioidaan \bar{R}^* :stä, sillä

$$\bar{R}^* = d_2 \cdot s$$

d_2 on liitteessä 9, taulukko 3.

$$s = \frac{6,3}{1,128} = 5,59$$

t-testin avulla arvioidaan, miten hyvin oikea $COD_{teor.}$ -arvo voitiin määrittelyksissä todeta.

Testisuure t lasketaan seuraavasti:

$$t = \frac{\bar{\bar{X}}^* - \text{COD}_{\text{teor.}}}{\frac{s}{\sqrt{n \cdot m^{**}}}} = \frac{492,2 - 500}{\frac{5,59}{\sqrt{2 \cdot 10}}} = -6,24$$

Käytetty keskiarvo $\bar{\bar{X}}^*$ pohjautuu niiden analyysisarjojen (10 sarjaa) tuloksiin, joita ei poistettu \bar{X} - ja R -kortteja laadittaessa.

Saatua testisuuretta t verrataan taulukkoarvoon $t_{0,975}(n \cdot m^{**} - 1 = 19)$, joka on 2,09 (taulukko 1). Koska testisuureen numeroarvo on suurempi kuin tämä taulukkoarvo ($6,24 > 2,09$), poikkeaa saatu keskiarvo $\bar{\bar{X}}$ merkittävästi teoreettisesta arvosta, $\text{COD}_{\text{teor.}}$.

Saanto on $\frac{492,2}{500} \cdot 100 = 98 \%$.

E S I M E R K K I 2

(Esimerkki keksitty)

STANDARDIN TAKAISINSAANTO

Veden natrium

Synteettinen kontrolliliuos: Na-standardi, esim. BDH laboratory reagents laimennettuna 100-kertaisesti.

Tarkkailuohjelma: Käytetään analysoitaessa rutiininomaisesti jätevesinäytteiden (1-4 mg/l) analyysisarjoja. Na lisätään sattumanvaraisesti valittuihin sarjojen näytteisiin, jolloin 1,25 ml kontrolliliuosta lisättynä 49 millilitran näytteeseen vastaa konsentraatiomuutosta δ , joka on 0,250 mg/l Na.

Erotukset dif_1 ja dif_2 ovat

$$\text{dif}_1 = x_1' - x_1$$

$$\text{dif}_2 = x_2' - x_2,$$

missä x_1' on lisäyksen saaneen näytteen konsentraatio ja x_1 alkuperäinen konsentraatio.

Oheisessa taulukossa (sivu 87) on esitetty 20 analyysisarjan tulokset.

Analyysisarja	Tulokset (mg/l)				dif ₁	dif ₂	R	\bar{D}
	x_1'	x_1	x_2'	x_2	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1	3,698	3,441	2,326	2,097	0,257	0,229	0,028	0,243
2	2,525	2,263	3,355	3,101	0,262	0,254	0,008	0,258
3	3,226	2,951	3,611	3,343	0,275	0,268	0,007	0,272
4	3,273	3,022	3,906	3,701	0,251	0,205	0,046	0,228
5	3,284	3,104	3,388	3,122	0,180	0,266	0,086*	0,223
6	3,429	3,156	3,194	2,961	0,273	0,233	0,040	0,253
7	3,233	2,987	3,494	3,244	0,246	0,250	0,004	0,248
8	3,099	2,810	3,744	3,461	0,289	0,283	0,006	0,286
9	3,361	3,129	3,240	2,993	0,232	0,247	0,015	0,240
10	4,272	4,011	3,413	3,176	0,261	0,237	0,024	0,249
11	2,808	2,566	3,314	3,091	0,242	0,223	0,019	0,233
12	3,189	2,965	3,726	3,446	0,224	0,280	0,056	0,252
13	3,400	3,100	3,414	3,161	0,300	0,253	0,047	0,277
14	3,729	3,461	3,160	2,913	0,268	0,247	0,021	0,258
15	3,467	3,223	3,716	3,464	0,244	0,252	0,008	0,248
16	3,483	3,195	3,014	2,781	0,288	0,233	0,055	0,261
17	3,439	3,228	3,225	2,990	0,211	0,235	0,024	0,223
18	3,007	2,788	3,330	3,110	0,219	0,220	0,001	0,220
19	3,214	2,939	3,456	3,165	0,275	0,291	0,016	0,283
20	3,572	3,321	3,118	2,877	0,251	0,241	0,010	0,246

R = vaihteluväli

$$\bar{D} = \frac{\text{dif}_1 + \text{dif}_2}{2}$$

* : poistettu tulos (ks. tekstiä)

SATUNNAISVIRHEEN VALVONTA

Laaditaan R-kortti, kuten esimerkissä 1:

$$\bar{R} = \frac{1}{20} (R_1 + R_2 + \dots + R_{20}) = 0,026$$

Tällöin saadaan kontrollirajat AKR_R ja YKR_R kertomalla erikseen tekijöillä D_3 ja/tai D_4 . Arvot (0; 3,267) ovat taulukossa 3:

$$(AKR_R, YKR_R) = (0; 0,085)$$

Vain tulokset sarjasta 5 poistetaan ennen uudelleen laskemista:

$$\bar{R}^* = \frac{1}{19} (R_1 + \dots + R_4 + R_6 + \dots + R_{20}) = 0,023$$

$$(AKR_R^*, YKR_R^*) = (0; 0,075)$$

Kaikki arvot jäävät näiden rajojen sisään ja R-kortti (kuva 3) voidaan laatia.

SYSTEMAATTISEN VIRHEEN VALVONTA

\bar{D} -kortti laaditaan kuten esimerkissä 1 \bar{X} -kortti. Ensin lasketaan \bar{D} , jolloin sarjan 5 havainnot jätetään pois.

$$\bar{D} = \frac{1}{19} (\bar{D}_1 + \dots + \bar{D}_4 + \bar{D}_6 + \dots + \bar{D}_{20}) = 0,251$$

Kontrollirajat ($AKR_{\bar{D}}$, $YKR_{\bar{D}}$) lasketaan \bar{R}^* :lle saadun arvon avulla kuten esimerkissä 1:

$$AKR_{\bar{D}} = 0,251 - 1,88 \cdot 0,023 = 0,208$$

$$YKR_{\bar{D}} = 0,251 + 1,88 \cdot 0,023 = 0,294$$

Luku 1,88 on A_2 :n arvo taulukosta 3.

Kaikki arvot ovat tämän kontrollivälin sisällä ja \bar{D} -kortti (kuva 4) voidaan laatia.

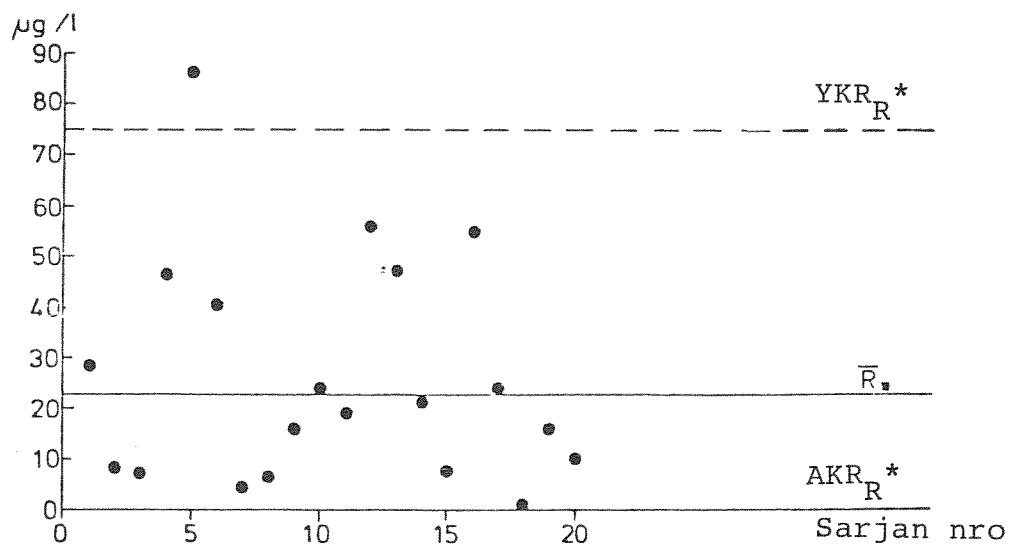
HAVAINTOJEN SATUNNAISUUDEN VALVONTA

Pisteiden jakautumista arvioidaan kuten esimerkissä 1 ottaen huomioon seuraavat kaksi ominaisuutta:

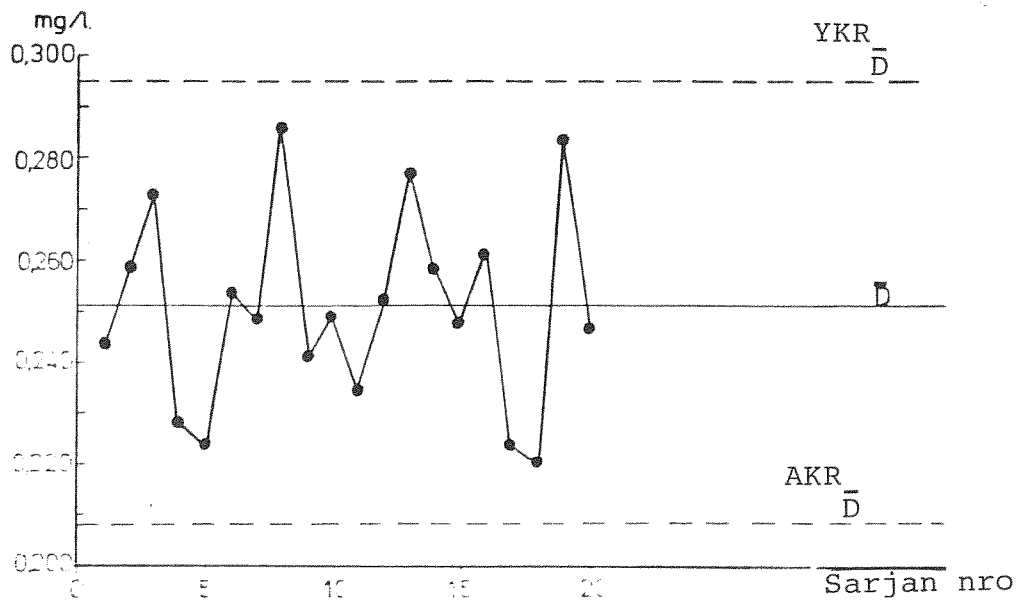
- a) sijoittuminen keskiviivaan nähden valvontakortissa ja
 - b) suureneminen/pieneneminen suhteessa viimeiseen havaintoon.
- a) Kuvasta 4 käy ilmi, että keskiviivan yläpuolella on 9 pistettä ja alapuolella 11 pistettä.

Toistojen määrä viivan yläpuolella on:

toistoja, joissa on 1 havainto	4
toistoja, joissa on 2 havaintoa	1
toistoja, joissa on 3 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	6



Kuva 3. R-kortti: Na - Standardilisäyksen takaisinsaanto



Kuva 4. \bar{D} -kortti: Na - Standardilisäyksen takaisinsaanto

Toistojen määrä viivan alapuolella on:

toistoja, joissa on 1 havainto	4
toistoja, joissa on 2 havaintoa	2
toistoja, joissa on 3 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	7

Toistojen kokonaismäärä on siis $6 + 7 = 13$

Taulukosta 4 saadaan, kun $r = 9$ ja $s = 11$, että satunnaiselle pisteiden jakautumiselle on 6 alaraja. Tällä perusteella ei siis tuloksissa voida osoittaa systemaattisuutta. Taulukosta 5 havaitaan edelleen, että toiston, jonka pituus on 3, esiintyminen ei ole epätodennäköistä.

b) Kuvasta 4 nähdään, että esiintyy 9 suurenemista ja 10 pienene-
mistä.

Pienenemistoistojen lukumäärä on seuraava:

toistoja, joissa on 1 havainto	4
toistoja, joissa on 2 havaintoa	<u>3</u>
Yhteensä	7

Suurenemistoistojen lukumäärä on:

toistoja, joissa on 1 havainto	5
toistoja, joissa on 2 havaintoa	<u>2</u>
Yhteensä	7

Toistojen kokonaismäärä on $7 + 7 = 14$.

Alaraja on (taulukossa 4, kun $r = 9$ ja $s = 10$) 6. Ei siis voida osoittaa systemaattisuutta pisteiden jakautumisessa.

Pisin toisto (suureneminen tai pieneminen) on 2; myöskään tämä ei viittaa systemaattisuuteen (taulukko 6).

YHTEENVETOARVIOINTIA

Vain yksi havaintopari jouduttiin jättämään pois R- ja \bar{D} -korteista. Suoritetuissa testeissa ei mikään viitannut systemaattisuuteen pistejoukossa.

Aineistoa voidaan tästä syystä käyttää analyysimenetelmän satunnais- ja systemaattisen virheen arviointiin.

$$s_{\text{dif}} = \frac{\bar{R}}{d_2} = \frac{0,023}{1,128} = 0,020$$

Annetulla määrittämisalueella voidaan laskea analyysituloksen, x , keskihajonta lähtemällä erotuksen keskihajonnasta, s_{dif} .

$$s_{\text{dif}} = \sqrt{n} \cdot s_x \longrightarrow$$

$$s_x = \frac{0,020}{\sqrt{2}} = 0,014$$

Todellisen erotuksen, δ , saavuttaminen arvioidaan käyttämällä t-testiä:

$$t = \frac{\bar{D}^* - \delta}{\frac{s_{\text{dif}}}{\sqrt{n \cdot m^{**}}}} = \frac{0,251 - 0,250}{\frac{0,020}{\sqrt{2 \cdot 19}}} = 0,31$$

Testisuureen numeroarvo on pienempi kuin taulukkoarvo:

$$t_{0,975} (n \cdot m^* - 1 = 37) = 2,03$$

Voidaan todeta, että todellinen arvo on arvioitu oikein.

E S I M E R K K I 3NOLLANÄYTTEIDEN ANALYSOINTIVeden kokonaisfosfori

Nollanäytteet: 50 ml ionitonta vettä käsitellään kuten näyte.

Tarkkailuohjelma: Jokaisessa analyysisarjassa tehdään kaksi nollanäytemäärittystä.

Analyysi- sarja	Tulokset ($\mu\text{g/l P}$)		\bar{x} ($\mu\text{g/l P}$)	R ($\mu\text{g/l P}$)
	x_1	x_2		
1	0,0	1,8	0,90	1,80
2	3,6	1,8	2,70	1,80
3	1,8	0	0,90	1,80
4	3,5	0	1,75	3,50
5	4,3	2,4	3,35	1,90
6	9,5	20,9	15,20	11,40*
7	6,5	4,9	5,70	1,60
8	5,3	7,2	6,25	1,90
9	11,0	5,3	8,15**	5,70
10	3,6	3,6	3,60	0,00
11	3,6	5,7	4,65	2,10
12	11,1	9,8	10,45*	1,30
13	7,6	3,6	5,60	4,00
14	5,7	3,6	4,65	2,10
15	1,8	0	0,90	1,80
16	3,6	0	1,80	3,60
17	3,5	5,7	4,60	2,20
18	1,8	0	0,90	1,80
19	3,5	3,5	3,50	0,00
20	9,5	11,2	10,35*	1,70

\bar{x} = kahden havainnon keskiarvo

R = vaihteluväli = kahden havainnon välinen erotus

* ja ** = poistetut tulokset (ks. tekstiä)

SATUNNAISVIRHEEN VALVONTA

Laaditaan R-kortti kuten esimerkeissä 1 ja 2:

$$\bar{R} = \frac{1}{20} (R_1 + \dots + R_{20}) = 2,60$$

Kontrollirajat saadaan kertomalla erikseen D_3 :lla ja D_4 :llä.

Luvut (0; 3,267) ovat taulukossa 3:

$$(AKR_R, YKR_R) = (0; 8,49)$$

Tulos- ja laskentalomakkeista havaitaan, että vain R_6 on tämän välin ulkopuolella. Tämä arvo jätetään pois ja suoritetaan uusi \bar{R} :n ja kontrollirajojen laskenta:

$$\bar{R}^* = 2,14$$

$$(AKR_R^*, YKR_R^*) = (0; 6,98)$$

Kaikki jäljellä olevat R-arvot ovat tällä alueella. R-kortti (kuva 5) voidaan siis laatia kontrollirajoineen (AKR_R^*, YKR_R^*)

SYSTEMAATTISEN VIRHEEN VALVONTA

\bar{X} -kortti laaditaan kuten esimerkissä 1: jättäen sarjan 6 havainnot pois:

$$\bar{x} = \frac{1}{19} (\bar{x}_1 + \dots + \bar{x}_5 + \bar{x}_7 + \dots + \bar{x}_{20}) = 4,25$$

Kontrollirajat $(AKR_{\bar{x}}, YKR_{\bar{x}})$ lasketaan käyttämällä arvoa \bar{R}^* :

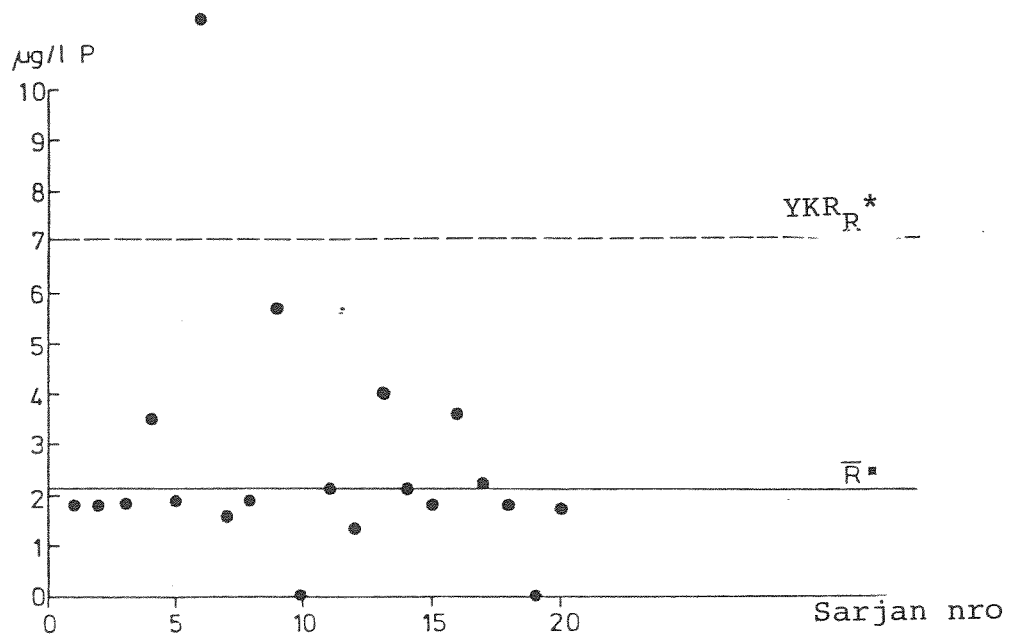
$$AKR_{\bar{x}} = 4,25 - 1,88 \cdot 2,14 = 0,23$$

$$YKR_{\bar{x}} = 4,25 + 1,88 \cdot 2,14 = 8,27$$

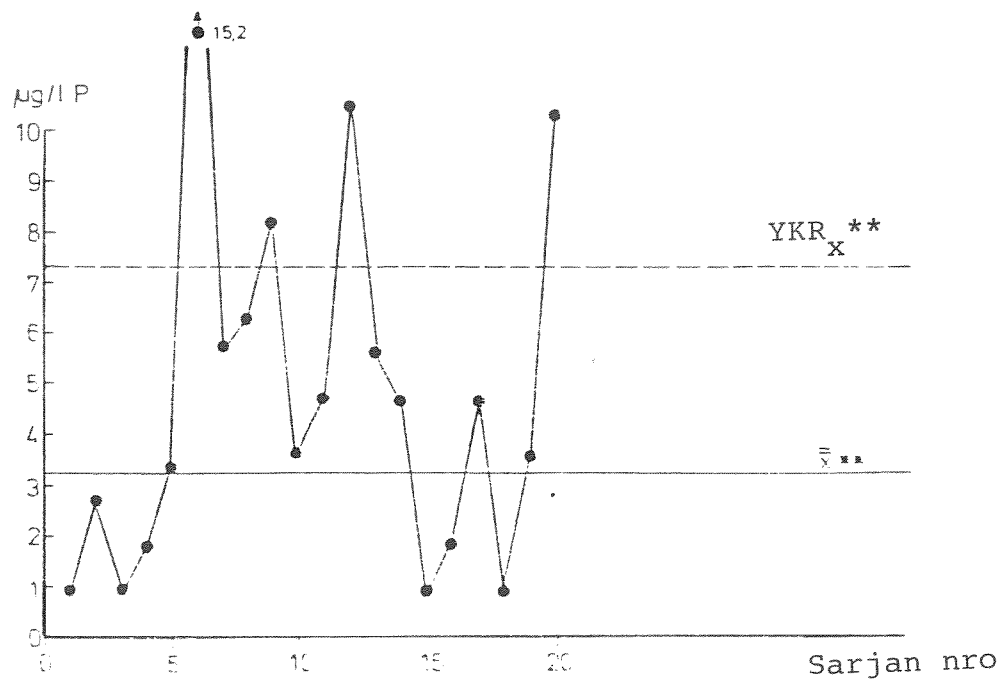
Tulos- ja laskentalomakkeista havaitaan että vain sarjojen 12 ja 20 tulokset jäävät tämän alueen ulkopuolelle. Nämä tulokset jätetään pois ja lasketaan uusi keskiarvo ja uudet kontrollirajat:

$$\bar{x}^* = 3,52$$

$$(AKR_{\bar{x}}^*, YKR_{\bar{x}}^*) = (0; 7,54).$$



Kuva 5. R-kortti: P_{tot} - Nollanäytteiden analysointi



Kuva 6. \bar{X} -kortti: P_{tot} - Nollanäytteiden analysointi

Tämän arvioinnin jälkeen on vielä poistettava sarjan 9 tulokset.

Uusi laskenta antaa, että

$$\bar{x}^{**} = 3,23$$

$$\left(\underset{x}{AKR}^{**}, \underset{x}{YKR}^{**} \right) = (0; 7,26)$$

Jäljellä olevat tulokset ovat tällä alueella. Vertaa \bar{X} -korttiin, kuva 6.

HAVAINTOJEN SATUNNAISUUDEN VALVONTA

Pisteiden jakautumista arvioidaan kuten esimerkeissä 1 ja 2 ottaen huomioon seuraavat kaksi ominaisuutta:

- a) sijoittuminen keskiviivaan nähden valvontakortissa ja
- b) suureneminen/pieneneminen suhteessa viimeiseen havaintoon.

- a) \bar{X} -kortista (kuva 6) käy selville, että 13 havaintoa on keskiviivan yläpuolella ja 7 havaintoa sen alla.

Yläpuolella olevien toistojen määrä on

toistoja, joissa on 1 havainto	1
toistoja, joissa on 2 havaintoa	1
toistoja, joissa on 10 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	3

Alapuolella olevien toistojen määrä on

toistoja, joissa on 1 havainto	1
toistoja, joissa on 2 havaintoa	1
toistoja, joissa on 4 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	3

Toistojen kokonaismäärä on siis $3 + 3 = 6$

Taulokosta 4 saadaan ($r = 7$ ja $s = 13$) toistojen alarajaksi 6. Tämä testi viittaa siis siihen, ettei havaintojen jakauma ole satunnainen.

Taulukosta 6 havaitaan edelleen, että todennäköisyys toistolle, jonka pituus on 10, kuten tässä, on pienempi kuin 0,001.

On siis vahvaa kokeellista näyttöä sille, ettei havaintojen jakautuminen ole satunnaista.

b) Kuvasta 6 nähdään, että siinä on 12 suurenemista ja 7 pienene- mistä.

Toistojen (pieneneminen) määrä on

toistoja, joissa on 1 havainto	4
toistoja, joissa on 3 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	5

Toistojen (suureneminen) määrä on

toistoja, joissa on 1 havainto	1
toistoja, joissa on 2 havaintoa	4
toistoja, joissa on 3 havaintoa	<u>1</u>
Yhteensä	6

Toistojen kokonaismäärä on siis $5 + 6 = 11$

Taulukosta 4 saadaan (kun $r = 7$ ja $s = 12$), että alaraja on 6 toistoja. Tämä testi ei siis paljasta mitään systemaattisuutta havaintojen jakautumisessa.

Pisin toisto on 3, mikä ei myöskään osoita systemaattisuutta havaintojen jakautumisessa.

YHTEENVETOARVIOINTIA

20 havaintoparista jätettiin R- ja \bar{X} -kortteja varten ulkopuolelle 4. Lisäksi osoitettiin järjestystestillä (run test), että \bar{X} -kortissa havaintojen jakautuminen keskiviivan molemmin puolin ei ollut satunnaista.

Aineistoa ei edellä esitetystä syystä välittömästi voida käyttää määritysrajan arviointiin.

R-kortin tarkastelun perusteella näyttää luvalliselta käyttää tuloksia nollanäytteen keskihajonnan arviointiin.

$$s = \frac{\bar{R}^*}{d_2} = \frac{2,14}{1,128} = 1,90$$

Analyysimenetelmän määritysraja silloin, kun lopputuloksesta vähennetään nollanäytteen tulos laskemisen yhteydessä, lasketaan seuraavasti:

$$DL = t_{0,95} (f) \cdot s \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} \cdot 2},$$

jossa

f = s:n laskemisessa käytettyjen tulosten luku - 1 (Tässä 2·19-1=37, koska 1 R-arvoista poistettiin).

n = nollanäytteiden luku analyysisarjassa

Määritysraja on nollanäytteiden rinnakkaismääritysten perusteella seuraava:

$$DL = 1,69 \cdot 1,90 \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{2} \cdot 2} = 7,9$$

Johtopäätös on, että tarkasteltuna ajankohtana on määritysraja ollut noin 8 µg/l P. Arviota ei voida pitää erityisen tarkkana, mutta se on paras mahdollinen olemassa olevasta aineistosta.

Nollanäytteiden kontrollia tulee jatkaa ja tasoerojen syyt tulisi löytää. On olennaista, että suoritetaan aineiston uudelleen käsittelyä, kun tarpeeksi lukuaineistoa on kerätty.

E S I M E R K K I 4

(Esimerkki on keinotekoinen)

LUONNONNÄYTTEEN ANALYSOINTISedimentin barium

Tarkkailuohjelma: Satunnaisen luonnonnäytteen rinnakkaismääritykset jokaisen analyysisarjan yhteydessä.

Analyysi- sarja	Tulokset /ug/g kuiva- ainetta		\bar{x} /ug/g kuiva- ainetta	R /ug/g kuiva- ainetta	r %
	x_1	x_2			
1	3,46	4,46	3,96	1,00	25,3
2	3,99	5,10	4,55	1,11	24,4
3	5,32	5,47	5,40	0,15	2,8
4	15,0	14,8	14,9	0,2	1,3
5	321	392	357	71	19,9
6	251	247	249	4	1,6
7	51,9	51,1	51,5	0,8	1,6
8	10,4	11,1	10,8	0,7	6,5
9	1,9	2,4	2,2	0,5	22,7
10	27,4	29,9	28,7	2,5	8,7
11	15,1	14,5	14,8	0,6	4,1
12	19,4	26,0	22,7	6,6	29,1
13	43,1	42,4	47,8	0,7	1,5
14	41,2	45,1	43,2	3,9	9,0
15	1020	916	968	104	10,7
16	55,9	52,6	54,3	3,3	6,1
17	37,0	32,3	34,7	4,7	13,5
18	10,0	8,37	9,19	1,63	17,7
19	187	151	169	36	21,3
20	71,0	75,0	73,0	4,0	5,5

 \bar{x} = kahden määrittelyn keskiarvo

R = vaihteluväli = kahden havainnon välinen erotus

$$r = 100 \cdot \frac{1}{\bar{x}} \cdot R$$

SATUNNAISVIRHEEN VALVONTA

Suhteellinen vaihteluväli, r , ilmaisee analyysin toistettavuutta, sillä se on suhteessa vaihtelukertoimeen, CV. Vaihtelukerointa käytetään tässä keskihajonnan tilalla, koska työskennellessään luonnonnäytteillä. Näissä konsentraatiot vaihtelevat, mikä puolestaan merkitsee eroja keskihajonnassa, joka usein on riippuvainen konsentraatiosta.

Seuraavassa käsitellään r :lle tehtävän valvontakortin laskemista.

20 analyysisarjan suhteellisen vaihteluvälin keskiarvoksi saadaan:

$$\bar{r} = 11,7 \, \%$$

Ylempi (YKR) ja alempi (AKR) kontrolliraja lasketaan tämän jälkeen käyttäen taulukkoarvoja, liite 9, taulukko 3.

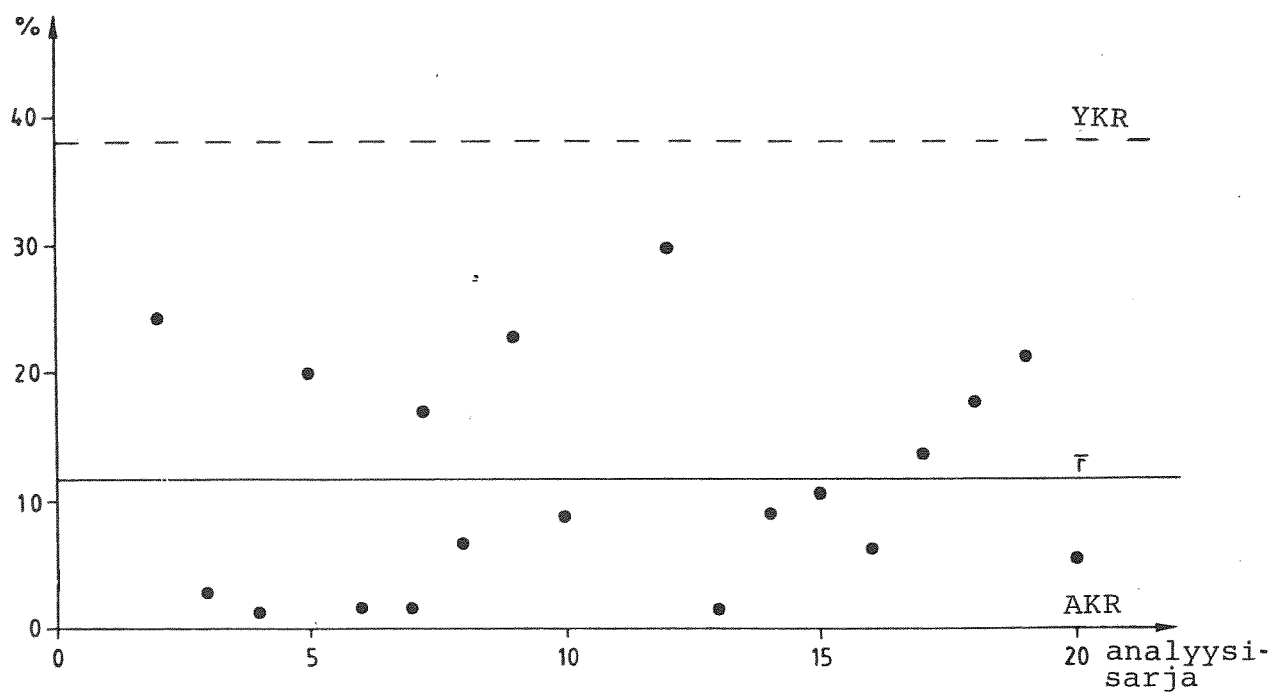
$$YKR = D_4 \cdot \bar{r} = 3,267 \cdot 11,7 = 38,1 \, \%$$

$$AKR = D_3 \cdot \bar{r} = 0 \cdot 11,7 = 0$$

Kun verrataan näitä arvoja tarkkailulomakkeessa saatuihin r :n arvoihin, havaitaan ettei kontrollirajojen ulkopuolelle jää arvoja. Voidaan siis käyttää saatuja arvoja r :n valvontakortin laatimisessa. Tämä on esitetty kuvassa 7.

YHTEENARVIOINTIA

Suhteellisen vaihteluvälin tulosaineisto oli kaikissa tapauksissa r -kortin valvontarajojen sisäpuolella. Tällöin ei ollut syytä sulkea pois mitään tulosta rinnakkaismääritysten liian suuren suhteellisen vaihtelun takia. Lukuaineistoa voidaan siis käyttää jatkossa tilastolliseen käsittelyyn.



Kuva 7. r-kortti: Ba - Luonnonnäytteen analysointi

Kun otetaan käyttöön luonnonvedelle valvontakortti, pyritään mm. arvioimaan, saavutetaanko sama toistettavuus luonnonnäytteitä analysoitaessa kuin synteettisiä kontrollinäytteitä analysoitaessa. Tämän arvioimiseksi täytyy verrata näiden kahden erityyppisen näytteen analysoinnissa todettuja keskihajontoja.

Vaihtelukerroin (suhteellinen keskihajonta), CV, voidaan arvioida \bar{r} :stä, sillä

$$\bar{r} = 100 \cdot d_2 \text{ (n=2)} \cdot s: \bar{x} = d_2 \cdot CV$$

$$CV = 11,7: 1,128 = 10,4 \text{ \%}.$$

Edellisen avulla voidaan laskea synteettisen näytteen kanssa samaa konsentraatiotasoa olevan näytteen keskihajonta

$$s = CV \cdot \bar{x} \cdot \frac{1}{100} = 10,4 \text{ } \mu\text{g/g kuiva-ainetta},$$

kun taas synteettiselle kontrollinäytteelle (100 $\mu\text{g/g}$ kuiva-ainetta) saadaan keskihajonnaksi 5 $\mu\text{g/g}$ kuiva-ainetta. Eräs edellytys sille, että näin voidaan menetellä on, että keskihajonta ja keskiarvo ovat suhteessa toisiinsa. Näin on useimmille vesien ympäristövalvonnassa käytetyille muuttujille, mutta luonnollisesti tämä tulee arvioida kussakin yksittäisessä tapauksessa.

Arvioitua keskihajontaa verrataan synteettisen kontrollinäytteen keskihajontaan. Tämä tapahtuu F-testin avulla vertaamalla tekijää

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = \frac{10,4^2}{5,0^2} = 4,33$$

vastaavaan F-jakauman kriittiseen arvoon.

Liitteessä 9, taulukko 2 voidaan todeta, että $F_{0,95} (20,20)$ on 2,12. Se on pienempi kuin laskettu arvo ja siten 95 prosentin todennäköisyydellä keskihajonnoissa on eroa. Voidaan siis tehdä johtopäätös, että luonnollisten näytteiden satunnaisvirhe on suurempi kuin synteettisen näytteen.

L I I T E 8

KÄYTETYT SYMBOLIT, LYHENNYKSET JA NIMITYKSET

SYMBOLIT:

μ = normaalikäyrän keskiarvo

σ = normaalikäyrän keskihajonta

δ = lisätty määrä tutkittavaa ainetta

g = saanto = $\frac{100(x'_1 - x_1)}{\delta} \%$

k = vapausasteiden luku

k_i = analyysisarjan i vapausasteiden luku

m = analyysisarjojen luku

n = analyysitulosten luku

n_i = analyysisarjan i analyysitulosten luku

p = luotettavuustaso

r = kahden analyysin välinen suhteellinen ero $\frac{200(x_1 - x_2)}{x_1 + x_2} \% =$
 $\frac{100(x_1 - x_2)}{\bar{x}} \%$

s = keskihajonnan arvio

s_{id} = laboratorion yhden päivän keskihajonta

s_{dd} = laboratorion pitemmän ajan keskihajonta

$s_{tot} = \sqrt{s_{id}^2 + s_{dd}^2}$

s_1 = analyysisarjan 1 perusteella saatu keskihajonta

s_2 = analyysisarjan 2 perusteella saatu keskihajonta

s_i = analyysisarjan i perusteella saatu keskihajonta

s_w = laboratorion sisäinen keskihajonta

s_b = laboratorioiden välinen keskihajonta

s_R = tuloksen keskihajonta

s_N = nollanäytteen keskihajonta

s_{dif} = erotuksen keskihajonta

$s_{TOT} = \sqrt{s_w^2 + s_b^2}$

x = analyysitulos

x_1 = ensimmäinen analyysitulos toistettaessa määrittystä

x_2 = toinen analyysitulos toistettaessa määrittystä

x_i	= analyysitulokset nro i toistettaessa määrittystä
x_n	= luonnonnäytteen analyysitulokset
x'	= analyysitulokset tunnetun lisäyksen jälkeen
\bar{x}	= laboratorion tulosten keskiarvo
\bar{x}_i	= analyysisarjan i tulosten keskiarvo
CV	= vaihtelukerroin = $\frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$ (suhteellinen keskihajonta)
E	= odotettu arvo
R	= rinnakkaismäärittysten tulosten välinen erotus $ x_1 - x_2 $
\bar{R}	= keskimääräinen vaihteluväli = $1,128 \cdot s$ (n=2)
T	= oikea arvo

Lyhennyksiä

DC	= toteamisraja
DL	= määrittäysraja
SFS	= suomalainen standardimenetelmä
NS	= norjalainen standardimenetelmä
SS	= ruotsalainen standardimenetelmä
F	= ehdotus
R	= suositus
AAS	= atomiabsorptiospektrofotometria

Käsitteitä

Tarkkuus: saadun tuloksen ja oikean tuloksen välinen yhteenpitävyys

Toistettavuus: mittaustulosten hajonnan ilmaisin

Systemaattinen virhe: vaikuttaa tarkkuuteen

Satunnaisvirhe: vaikuttaa toistettavuuteen

Laadunvarmistus: järjestelmä, jonka avulla halutaan varmistaa, että tietyn tehtäväkentän laboratoriot kykenevät anta-

maan oikeata informaatiota; toisin sanoen tuottamaan analyysituloksia, joiden satunnais- ja systemaattiset virheet ovat riittävän pieniä.

Laadun-

tarkkailu: yksittäisen laboratorion koko ajan jatkuva oman työn tarkkailuun, kontrollianalyyseihiin ja tulosten seurantaan perustuva sisäinen ohjelma. Laaduntarkkailu on siis osa täydellisestä laadunvarmistusjärjestelmästä

Kontrolli-

liuos: sisäisessä laaduntarkkailussa käytettävä analysoitava liuos

Standardi-

liuos: liuos, jota käytetään standardina näytettä analysoitaessa

Perusliuos: konsentroitu liuos, josta laimentamalla valmistetaan kontrolli- tai standardiliuoksia.

L I I T E 9

TILASTOLLISET TAULUKOT

Taulukko 1. t_p -fraktiilit t -jakaumassa $t(f)$. (viite /2/).

$$P(t \leq t_p) = p$$

$f \backslash 100 \cdot p$	95	97.5	99	99.5	99.9	99.95
1	6.31	12.7	31.8	63.7	318	637
2	2.92	4.30	6.97	9.93	22.3	31.6
3	2.35	3.18	4.54	5.84	10.2	12.9
4	2.13	2.78	3.75	4.60	7.17	8.51
5	2.02	2.57	3.37	4.03	5.89	6.86
6	1.94	2.45	3.14	3.71	5.21	5.96
7	1.90	2.37	3.00	3.50	4.79	5.41
8	1.86	2.31	2.90	3.36	4.50	5.04
9	1.83	2.26	2.82	3.25	4.30	4.78
10	1.81	2.23	2.76	3.17	4.14	4.59
11	1.80	2.20	2.72	3.11	4.03	4.44
12	1.78	2.18	2.68	3.06	3.93	4.32
13	1.77	2.16	2.65	3.01	3.85	4.22
14	1.76	2.15	2.62	2.98	3.79	4.14
15	1.75	2.13	2.60	2.95	3.73	4.07
16	1.75	2.12	2.58	2.92	3.69	4.02
17	1.74	2.11	2.57	2.90	3.65	3.97
18	1.73	2.10	2.55	2.88	3.61	3.92
19	1.73	2.09	2.54	2.86	3.58	3.88
20	1.73	2.09	2.53	2.85	3.55	3.85
22	1.72	2.07	2.51	2.82	3.51	3.79
24	1.71	2.06	2.49	2.80	3.47	3.75
26	1.71	2.06	2.48	2.78	3.44	3.71
28	1.70	2.05	2.47	2.76	3.41	3.67
30	1.70	2.04	2.46	2.75	3.39	3.65
40	1.68	2.02	2.42	2.70	3.31	3.55
50	1.68	2.01	2.40	2.68	3.26	3.50
60	1.67	2.00	2.39	2.66	3.23	3.46
80	1.66	1.99	2.37	2.64	3.20	3.42
100	1.66	1.98	2.37	2.63	3.17	3.39
200	1.65	1.97	2.35	2.60	3.13	3.34
500	1.65	1.97	2.33	2.59	3.11	3.31
∞	1.65	1.96	2.33	2.58	3.09	3.29

Taulukko 2. Kriittiset F-arvot 95 prosentin luotettavuus-
tasolla (viite /11/).

Vapausasteiden luku (sisävaihtelu)	Vapausasteiden luku (välivaihtelu)						
	3	4	5	6	12	20	∞
3	9.28	9.12	9.01	8.94	8.74	8.64	8.53
4	6.59	6.39	6.26	6.16	5.91	5.80	5.63
5	5.41	5.19	5.05	4.95	4.68	4.56	4.36
6	4.76	4.53	4.39	4.28	4.00	3.87	3.67
12	3.49	3.26	3.11	3.00	2.69	2.54	2.30
20	3.10	2.87	2.71	2.60	2.28	2.12	1.84
∞	2.60	2.37	2.21	2.10	1.75	1.57	1.00

Taulukko 3. Tekijät, joita käytetään valvontakorttien laadinnas-
sa (viite /3/).

Havaintojen luku, n	\bar{X} -kortti			R-kortti						
	Kontrollirajojen tekijät			Keskiviivan tekijät		Kontrollirajojen tekijät				
	A_1	A_2	A_3	d_2	$1/d_2$	d_3	D_1	D_2	D_3	D_4
2	2,121	1,880	2,609	1,128	0,8865	0,853	0	3,686	0	3,267
3	1,732	1,023	1,954	1,693	0,5907	0,888	0	4,358	0	2,575
4	1,500	0,729	1,628	2,059	0,4857	0,880	0	4,698	0	2,282
5	1,342	0,577	1,427	2,326	0,4299	0,864	0	4,918	0	2,115

Taulukko 4. Lukujonon pisteiden toistumisen satunnaisuuden testaus (95 prosentin luotettavuustaso). s on tapausten luku keskiviivan toisella puolella ja r tapausten luku toisella puolella keskiviivaa. r :ksi valitaan aina pienempi tapausten luku (viite/3/).

$s \backslash r$	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
6	3														
7	4	4													
8	4	4	5												
9	4	5	5	6											
10	5	5	6	6	6										
11	5	5	6	6	7	7									
12	5	6	6	7	7	8	8								
13	5	6	6	7	8	8	9	9							
14	5	6	7	7	8	8	9	9	10						
15	6	6	7	8	8	9	9	10	10	11					
16	6	6	7	8	8	9	10	10	11	11	11				
17	6	7	7	8	9	9	10	10	11	11	12	12			
18	6	7	8	8	9	10	10	11	11	12	12	13	13		
19	6	7	8	8	9	10	10	11	12	12	13	13	14	14	
20	6	7	8	9	9	10	11	11	12	12	13	13	14	14	15

Taulukko 5. Mediaanin toisella tai toisella puolella n :ssä tapauksessa olevien pistejonojen (runs) pituuksien raja-arvot. Jos pistejonojen pituus on suurempi kuin annetut raja-arvot, on tämä viitteenä tietystä systemaattisuudesta jakaumassa (viite /3/).

n	0.05	0.01	0.001
10	5	-	-
20	7	8	9
30	8	9	-
40	9	10	12
50	10	11	-

Taulukko 6. Suurenevien ja pienenevien toistojen pituuksien raja-arvot n sarjassa.

Todennäköisyys $\bar{\gamma}$ 0,0032			Todennäköisyys $\bar{\gamma}$ 0,0567		
n	Toisto	Todennäköisyys vastaavalle tai suuremmalle toistolle	Toisto		Todennäköisyys vastaavalle tai suuremmalle toistolle
4	4	0,0028	4		0,0028
5	5	0,0004	4		0,0165
6	5	0,0028	4		0,0301
7	6	0,0004	4		0,0435
8	6	0,0007	4		0,0567
9	6	0,0011	5		0,0099
10	6	0,0014	5		0,0122
11	6	0,0018	5		0,0146
12	6	0,0021	5		0,0169
13	6	0,0025	5		0,0193
14	6	0,0028	5		0,0216
15	6	0,0032	5		0,0239
20	7	0,0006	5		0,0355
40	7	0,0015	6		0,0118
60	7	0,0023	6		0,0186
80	7	0,0032	6		0,0254
100	8	0,0005	6		0,0322
200	8	0,0010	7		0,0085
500	8	0,0024	7		0,0215
1.000	9	0,0005	7		0,0428
5.000	9	0,0025	8		0,0245